

**Aufbau und Charakterisierung einer  
Stoßwellenapparatur zur Untersuchung  
von Hochtemperaturreaktionen des  
Formylradikals**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von

Mark Colberg

aus Hamburg

Kiel 2006

Referent: Prof. Dr. F. Temps

Korreferent:

Tag der mündlichen Prüfung:

*Für meine Eltern*

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. F. Temps, danke ich für die Möglichkeit in dieser Arbeitsgruppe tätig sein zu dürfen. Sein entgegengebrachtes Vertrauen und sein Engagement haben diese Arbeit erst möglich gemacht.

Dr. G. Friedrichs danke ich ganz besonders für die hervorragende Planung und Unterstützung. Seine Motivation und Diskussionsbereitschaft hat stets für den Fortgang dieser Arbeit gesorgt.

Den Mitarbeitern des gesamten AK Temps sei an dieser Stelle für die schöne Zeit und freundliche Atmosphäre gedankt. Mein besonderer Dank gilt J. Dammeier, dessen tatkräftiger Einsatz zum Gelingen vieler Experimente beigetragen hat.

Weiterhin danke ich den Mitarbeitern der Institutswerkstatt unter Leitung von Herrn Will für ihr Engagement beim Aufbau der Apparatur sowie für ihre unermüdliche Hilfsbereitschaft bei der Behebung kleinerer und größerer technischer Probleme.

Allen Institutsangehörigen, insbesondere J. Gripp und K. Warns danke ich für die stets zuverlässige Zusammenarbeit.

An dieser Stelle möchte ich mich auch bei meinen Verwandten und Freunden bedanken, die mich jeder auf Ihre Weise unterstützt haben.

Ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern, ohne deren Unterstützung diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

## Abstract

A new high purity shock tube with frequency modulation (FM) detection has been installed in order to investigate high temperature reactions of HCO radicals. In particular, the combustion relevant reaction (1),  $\text{HCO} + \text{O}_2$ , was investigated at room and high temperatures. Furthermore, the photolysis and thermal decomposition of glyoxal has been characterised.

In first experiments, the impact of boundary layer effects on the experimental pressure and temperature has been studied. Pressure profiles as well as the kinetic temperatures which have been obtained by the evaluation of  $\text{NH}_2$  concentration-time profiles following the thermal decomposition of Ammonia and Methylamine showed that these effects lead to systematically higher values than predicted by ideal shock tube theory. Consequently a correction procedure based on Mirels' boundary layer theory has been applied.

The 193 nm photolysis of glyoxal,  $(\text{CHO})_2$ , has been proven to be an efficient HCO source. The photolysis next to HCO radicals also generates H atoms in high yields. The generated H atoms are transformed via reaction (4),  $\text{H} + (\text{CHO})_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{HCO} + \text{CO}$ , into additional HCO radicals, which turned out to be essential for sufficiently long HCO observation times. The observed ratio of initially generated H atoms and HCO radicals,  $f = [\text{H}]_0/[\text{HCO}]_0^{\text{total}}$ , was found to depend on the total density  $\rho$ .

The rate of the reaction (1),  $\text{HCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CO}$ , has been determined (*i*) at room temperature using a slow flow reactor setup ( $20 \text{ mbar} < p < 500 \text{ mbar}$ ) and (*ii*) in the temperature range  $739 \text{ K} < T < 1108 \text{ K}$  behind reflected shock waves ( $0.82 \text{ bar} < p < 1.84 \text{ bar}$ ) employing a perturbation approach. Following the 193 nm excimer laser photolysis of mixtures of glyoxal in Ar, HCO concentration-time profiles were measured. Whereas the rate constants of reaction (4) were determined from unperturbed photolysis experiments, observed differences between HCO concentration-time profiles measured with and without  $\text{O}_2$  could be almost exclusively attributed to reaction (1).

The thermal decomposition of Glyoxal was investigated in the temperature range  $1106 \text{ K} < T < 1630 \text{ K}$  behind reflected and incident shock waves at pressures of  $p \approx 1.5 \text{ bar}$  and  $p \approx 0.25 \text{ bar}$ . HCO concentration-time profiles and Glyoxal concentration-time profiles have been measured using FM and UV/VIS absorption spectroscopy. The simple bond fission reaction forming two HCO radicals via a loose transition state is energetically less favourable than  $\text{CH}_2\text{O}$  and CO forming channels. In this work, however, the HCO channel could be observed for the first time and its fraction was determined to be  $\approx 18\%$  at pressures  $p \approx 1.5 \text{ bar}$  and  $\approx 8\%$  at pressures  $p \approx 0.25 \text{ bar}$  at  $T = 1300 \text{ K}$ .

# Übersicht

Mit Hilfe der neu installierten Stoßwellenapparatur wurden in dieser Arbeit Hochtemperaturreaktionen des HCO- und NH<sub>2</sub>-Radikals untersucht. Als empfindliches Nachweisverfahren diente dabei die FM-Spektroskopie. Insbesondere konnten die Geschwindigkeitskonstanten für Reaktion (1), HCO + O<sub>2</sub>, ermittelt werden. Desweiteren wurden die Photolyse und der thermische Zerfall von Glyoxal charakterisiert.

In ersten Validierungsexperimenten wurde der Einfluss von Grenzschichteffekten auf den experimentellen Druck und die Temperatur untersucht. Die aus der Pyrolyse von Ammoniak und Methylamin erhaltenen NH<sub>2</sub>-Konzentrations-Zeit-Profile dienten dabei zur kinetischen Bestimmung der Temperatur. Zusammen mit den ermittelten Druckprofilen hinter der reflektierten Stoßwelle deuteten diese Experimente darauf hin, dass die Grenzschichteffekte zu einer systematischen Temperaturerhöhung gegenüber der ideal berechneten Temperatur führen. Eine entsprechende Korrektur, basierend auf den Theorien von Mirels, wurde daher für die weiteren Experimente vorgenommen.

Die Photolyse von Glyoxal bei  $\lambda = 193$  nm ergibt neben den HCO-Radikalen selbst auch H-Atome in beträchtlicher Menge, wobei das Verhältnis  $[H]_0/[HCO]_0$  mit steigender Dichte zunimmt. Aufgrund der Weiterreaktion der H-Atome mit Glyoxal nach Reaktion (4),  $(CHO)_2 + H \rightarrow HCO + CO + H_2$ , liefert das Glyoxal-system ständig HCO-Radikale nach, so dass sich die effektive Lebensdauer des reaktiven HCO-Radikals gerade bei hohen Temperaturen verlängert. Im Rahmen der Charakterisierung der Photolyse von Glyoxal konnten die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion (4) bestimmt werden.

Die Reaktion (1), HCO + O<sub>2</sub>, wurde durch die definierte Zugabe von Sauerstoff zur Reaktionsmischung (*i*) bei Zimmertemperatur (20 mbar <  $p$  < 500 mbar) in einer Durchflusszelle und (*ii*) in einem Temperaturbereich von 739 K <  $T$  < 1108 K hinter reflektierten Stoßwellen untersucht. Aus den Unterschieden der HCO-Konzentrations-Zeit-Profile mit und ohne Sauerstoff konnten erstmals sehr direkt die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion (1) bestimmt werden.

Der thermische Zerfall von Glyoxal wurde im Temperaturbereich von 1106 K <  $T$  < 1630 K hinter einfallenden und reflektierten Stoßwellen bei  $p \approx 0.25$  bar und  $p \approx 1.5$  bar untersucht. HCO- und Glyoxal-Konzentrations-Zeit-Profile wurden mittels FM- beziehungsweise UV/VIS-Absorptionsspektroskopie erhalten. Erstmals konnte direkt der energetisch ungünstige HCO-bildende Zerfallskanal nachgewiesen werden. Bei  $T = 1300$  K entspricht sein Anteil etwa 18% ( $p \approx 1.5$  bar) bzw. 8% ( $p \approx 0.25$  bar) und ist daher für die Modellierung des Gesamtzerfalls nicht vernachlässigbar.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen der Stoßwellenmethode</b>	<b>6</b>
2.1	Theorie der Stoßwellenausbreitung . . . . .	8
2.2	Realgas-Effekte . . . . .	13
<b>3</b>	<b>Frequenzmodulierter Radikalnachweis</b>	<b>16</b>
3.1	Qualitative Beschreibung . . . . .	16
3.2	Quantitativer Nachweis . . . . .	19
3.3	Nachweisgrenze . . . . .	25
<b>4</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>26</b>
4.1	Die Stoßwellenapparatur . . . . .	26
4.1.1	Stoßwellenrohr . . . . .	26
4.1.2	Gasmischungen . . . . .	28
4.1.2.1	Mischsystem . . . . .	28
4.1.2.2	Reagenzien . . . . .	28
4.1.3	Photolyse . . . . .	30
4.2	Nachweissysteme . . . . .	31
4.2.1	Das FM-Spektrometer . . . . .	31
4.2.2	UV/VIS-Nachweis . . . . .	33

---

4.3	Quantitativer Molekülnachweis . . . . .	34
4.3.1	Kalibrierung des Verstärkungsfaktors . . . . .	34
4.3.1.1	Scanning-Etalon-Methode . . . . .	34
4.3.1.2	Iodzelle . . . . .	36
4.3.1.3	Photolyse von $\text{NH}_3$ bei Zimmertemperatur . . . . .	37
4.3.1.4	FM-Elektronik . . . . .	37
4.3.2	$\text{NH}_2$ -Nachweis . . . . .	39
4.3.2.1	Linienprofil . . . . .	40
4.3.2.2	Absorptionsquerschnitt . . . . .	43
4.3.3	Quantitativer HCO-Nachweis . . . . .	43
4.3.3.1	Linienprofil . . . . .	44
4.3.3.2	Absorptionsquerschnitt . . . . .	45
4.3.4	Glyoxal-Nachweis . . . . .	46
4.4	Elektronische Datenverarbeitung und numerische Auswertung . . . . .	47
4.4.0.1	Signalerfassung und- verarbeitung . . . . .	47
4.4.0.2	Simulation und Sensitivitätsanalyse . . . . .	47
<b>5</b>	<b>Einfluss von Grenzschichteffekten auf Stoßwellenparameter</b>	<b>50</b>
5.1	Grenzschicht-Modell . . . . .	52
5.1.1	Maximaler Separationsabstand . . . . .	52
5.1.2	Einfallende Welle . . . . .	54
5.1.3	Reflektierte Welle . . . . .	55
5.2	Adiabatische Relaxation in die Grenzschicht . . . . .	56
5.2.1	Zwei-Schichten-Modell . . . . .	57
5.2.1.1	Grenzfall (a) . . . . .	59
5.2.1.2	Grenzfall (b) . . . . .	59
5.3	Experimentelle Ergebnisse . . . . .	60



---

5.3.1	Experimentelle Druckprofile . . . . .	60
5.3.2	Temperaturbestimmung . . . . .	63
5.3.2.1	NH <sub>3</sub> -Zerfall . . . . .	63
5.3.2.2	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> -Zerfall . . . . .	67
5.4	Diskussion . . . . .	72
<b>6</b>	<b>Photolyse von Glyoxal</b>	<b>74</b>
6.1	Hochtemperatur HCO-Quellen . . . . .	74
6.2	Produktkanäle . . . . .	75
6.3	Experimente bei $T = 295$ K . . . . .	76
6.4	Hochtemperaturrexperimente . . . . .	80
6.5	Diskussion . . . . .	86
6.5.1	H-Ausbeute . . . . .	86
6.5.2	Reaktion H + Glyoxal . . . . .	89
<b>7</b>	<b>Die Reaktion HCO + O<sub>2</sub></b>	<b>90</b>
7.1	Experimente bei $T = 295$ K . . . . .	91
7.2	Hochtemperaturrexperimente . . . . .	93
7.3	Diskussion . . . . .	98
7.3.1	Fehlerquellen . . . . .	98
7.3.2	Literaturvergleich . . . . .	98
<b>8</b>	<b>Thermischer Zerfall von Glyoxal</b>	<b>103</b>
8.1	Experimente bei $p \approx 1.5$ bar . . . . .	105
8.1.1	HCO-Nachweis . . . . .	105
8.1.2	Glyoxal - Nachweis . . . . .	107
8.1.3	Fehlerbetrachtung . . . . .	111
8.2	Experimente bei $p \approx 0.25$ bar . . . . .	115

---

8.2.1	HCO - Nachweis . . . . .	115
8.2.2	Glyoxal - Nachweis . . . . .	115
8.3	Diskussion . . . . .	122
8.3.1	Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten . . . . .	122
8.3.2	Literaturvergleich des Gesamtzerfalls . . . . .	125
8.3.3	Theoretische Modellierung . . . . .	127
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>130</b>
<b>A</b>	<b>Experimentelle Bedingungen, Tabellen</b>	<b>133</b>
<b>B</b>	<b>Auszug: Quellcode zur Berechnung der Grenzschichtkorrekturen</b>	<b>145</b>
<b>C</b>	<b>Symbolverzeichnis</b>	<b>153</b>
<b>D</b>	<b>Veröffentlichungen</b>	<b>159</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>161</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Trotz aller Bemühungen um *erneuerbare Energien* beruhen etwa 83% des Primärenergieverbrauches in Deutschland und weltweit über 90% [1] auf der Verbrennung fossiler Brennstoffe [2]. Der Anteil der umweltverträglichen und ressourcenschonenden *erneuerbaren Energien* am gesamten Energieverbrauch hingegen ist in Deutschland mit rund 3.6% (2004) zur Zeit noch sehr gering. Ehrgeizige Ziele der Bundesregierung, diesen Anteil am gesamten Energieverbrauch im Jahr 2010 auf 4.2% und bis 2020 auf 10% zu erhöhen, sind zwar vorhanden [3], zeigen jedoch auch, dass die Bedeutung von Verbrennungsprozessen in absehbarer Zeit kaum nachlassen wird.

Eine Studie der International Energy Agency (IEA) [4] bestätigt diese Tendenz. Hiernach wird der anzunehmende Anstieg des weltweiten Energieverbrauches durch aufstrebende Schwellenländer und die im Rahmen der Globalisierung beschleunigte Weltwirtschaft und Industrialisierung ca. 1.7% pro Jahr betragen, so dass im Jahre 2030 der weltweite Energiebedarf um zwei Drittel höher sein wird als heute. Laut der IEA wird dieser Energieverbrauch zu 90% durch fossile Brennstoffe und deren Verbrennung gedeckt werden.

Neben möglichen Schadstoffminimierungen durch geeignete Katalysatoren (Abgasnachbehandlung) bietet auch die Optimierung des eigentlichen Verbrennungsvorganges einen Ansatz zur Reduzierung der mit Verbrennungsprozessen einhergehenden Emissionen. Diese Vorhergehensweise wird umso effektiver, je mehr über die grundlegenden Mechanismen des jeweiligen Prozesses bekannt ist. Technische Verbren-

nungen sind durch das Zusammenwirken von Transportprozessen (Strömung und Diffusion) sowie eine Vielzahl von chemischen Elementarreaktionen gekennzeichnet. Die kinetische Beschreibung der Elementarreaktionen liefert Informationen über Art und Menge der gebildeten Produkte sowie die Wärmemenge, die bei einer Verbrennung frei wird. Stömung und Diffusion beschreiben hingegen den Transport der Teilchen in den Flammenbereich heraus beziehungsweise hinein. Die Kopplung dieser einzelnen Prozesse ergibt komplexe mathematische Beziehungen, die in der Regel nur numerisch gelöst werden können und deren Ergebnisse mit experimentellen Messungen überprüft werden müssen. Dabei werden laserspektroskopische Verfahren mittlerweile routinemäßig zur Untersuchung von Flammen in unterschiedlichen Umgebungen und zum Nachweis verschiedener gebildeter Spezies eingesetzt [5].

Stoßwellenapparaturen haben sich zur Untersuchung schneller elementarer Gasphasenreaktionen bei hohen Temperaturen bewährt. Dabei können Druck und Temperatur über einen weiten Bereich variiert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine neue Stoßwellenapparatur aufgebaut und mittels Messungen am  $\text{NH}_2$ -Radikal validiert. Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der interessierenden Elementarreaktion erfolgte mittels der frequenzmodulierten (FM) Spektroskopie. Diese erlaubt es, reaktive kleine Radikale, die entweder durch thermische Zersetzung oder Photolyse gebildet werden, zeitaufgelöst und quantitativ nachzuweisen.

Ein besonderes Interesse galt hierbei dem Formylradikal ( $\text{HCO}$ ), welches bei Kohlenwasserstoffoxidationen hauptsächlich aus der Reaktion von Formaldehyd ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) mit freien Radikalen, zum Beispiel  $(\text{H}, \text{OH}) + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow (\text{H}_2, \text{H}_2\text{O}) + \text{HCO}$  und der Reaktion von Sauerstoffatomen mit Ethylen,  $\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HCO}$  gebildet wird und somit ein wichtiges Zwischenprodukt in der Methanoxidation darstellt. Abbildung 1.1 zeigt die wichtigen Reaktionen der Methanoxidation nach Najm et al. [6–8]. Demnach liegt  $\text{HCO}$  auf dem Hauptoxidationsweg des Methans, der über  $\text{CH}_3$  und  $\text{CH}_2\text{O}$  zu  $\text{HCO}$  und schließlich zu  $\text{CO}_2$  führt

Experimentell erfolgte die Erzeugung des  $\text{HCO}$ -Radikals durch die Photolyse von Glyoxal bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 193 \text{ nm}$  oder thermisch bei Temperaturen oberhalb von  $T > 1100 \text{ K}$ . Die Photolyse von Glyoxal, dessen Photochemie intensiv untersucht wurde [9–16] und das in der Troposphären- [17–20] und Verbrennungschemie [21] von Bedeutung ist, liefert neben dem  $\text{HCO}$ -Radikal auch H-Atome, die

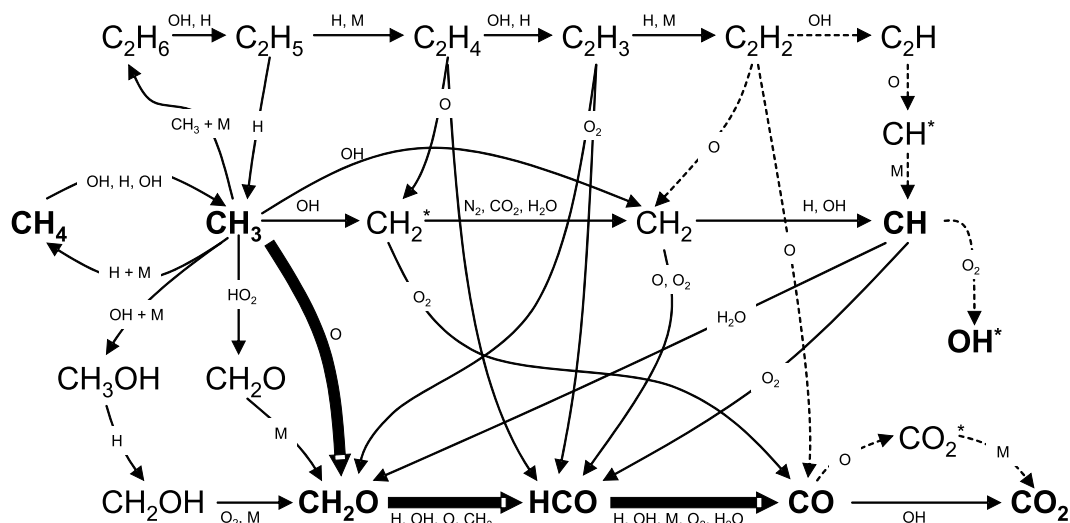
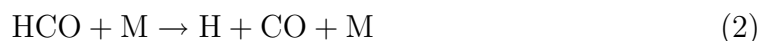


Abb. 1.1: Methanoxidation nach Najm et al. [6–8].

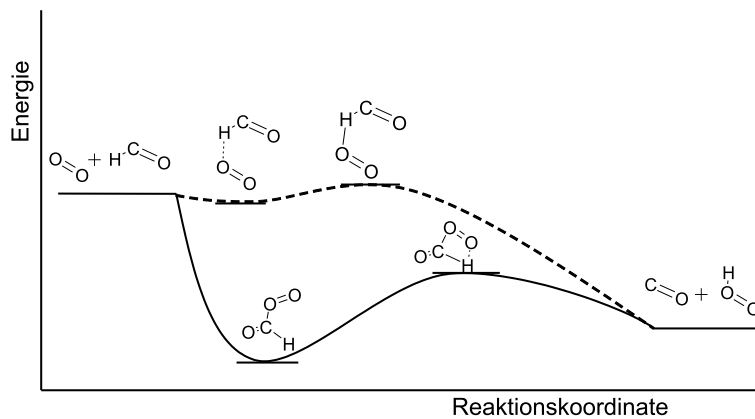
in einer Kettenreaktion wiederum mit dem Glyoxal reagieren und erneut HCO-Radikale bilden können. Auf diese Weise wird die Lebensdauer des Radikals gerade bei hohen Temperaturen soweit erhöht, dass der HCO-Nachweis hinter Stoßwellen möglich ist.

In praktischen Verbrennungsprozessen wird die Weiterreaktion des HCO-Radikals neben den Reaktionen mit H- und OH-Radikalen besonders von den zwei folgenden Reaktionskanälen



bestimmt. Während die Temperatur- und Druckabhängigkeit der unimolekularen Zerfallsreaktion kürzlich Gegenstand einiger Untersuchungen gerade bei hohen Temperaturen war [22–25], liegen direkte Messungen der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion (1) lediglich bis zu einer Temperatur von  $T = 713 \text{ K}$  vor.

Vorangegangenen Studien bezüglich Reaktion (1) ergaben eine leicht negative [26, 27], positive [28] oder vernachlässigbare [29] Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten, die konsistent mit einem Assoziations-Elimierungs-Mechanismus wäre. Ein alternativer direkter Abstraktionskanal, der ebenfalls  $\text{HO}_2$  und  $\text{CO}$  bildet, würde eine positive Temperaturabhängigkeit zur Folge haben. Abbildung 1.2 zeigt schematisch die Potentialkurven dieser beiden Reaktionskanäle. Nach einer



**Abb. 1.2:** Potentialkurven der Reaktion  $\text{HCO} + \text{O}_2$  nach Hsu et al. [30].  
 (----) Direkter Abstraktionskanal; (—) Assoziations-Eliminierungsmechanismus.

*variational transition state* (VTST) Rechnung von Hsu et al. [30] kann der direkte Abstraktionskanal unterhalb von 1000 K jedoch nicht mit dem Assoziations-Eliminierungsmechanismus konkurrieren. Wie in Kapitel 7 diskutiert, spielen weitere denkbare Reaktionskanäle für diese Reaktion keine Rolle.

Im Gegensatz zu den angenommenen Produkten sind die Daten für die Hochtemperaturgeschwindigkeitskonstante weniger konsistent. So findet sich zum Beispiel im GRI-Mechanismus 3.0, der eine verlässliche Beschreibung der Methanverbrennung über einen weiten Temperaturbereich ermöglicht [31], ein Ausdruck für die Geschwindigkeit der Reaktion (1) bei  $T = 2000$  K, der 1.8 mal höher ist als die obere Grenze, die sich aus der Extrapolation existierender Niedertemperaturmessungen ergibt.

In dieser Arbeit wurde Reaktion (1) erstmals bei Temperaturen von  $T > 760$  K untersucht. Dazu war es zunächst notwendig, die durch 193 nm-Photolyse initiierte Zersetzung von Glyoxal zur Bildung von HCO eingehend zu charakterisieren. Anschließend wurden dem System definierte Mengen an Sauerstoff hinzugefügt, so dass die Abweichungen in den resultierenden HCO-Konzentrations-Zeit-Profilen eine direkte Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten von Reaktion (1) ermöglichten.

In weiteren Experimenten wurde der thermische Zerfall des Glyoxals bei Temperaturen  $T > 1100$  K untersucht. Dabei konnte erstmals ein direkter HCO-bildender Zerfallskanal des Moleküls beobachtet werden. Die direkte Bildung von HCO ist

zunächst sehr unerwartet, da energetisch günstigere Zerfallskanäle existieren. Die erhaltenen experimentellen Ergebnisse lassen sich jedoch mit theoretischen Modellen zum unimolekularen Zerfall des Glyoxals interpretieren.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich folgendermaßen: Kapitel 2 und 3 beschreiben die wichtigsten Aspekte der Stoßwellenausbreitung und die Grundlagen der frequenzmodulierten Spektroskopie. Kapitel 4 gibt einen Überblick über die experimentellen Anordnungen und stellt den quantitativen Molekülnachweis der Radikale  $\text{NH}_2$  und  $\text{HCO}$  sowie den Glyoxalnachweis vor. In Kapitel 5 werden schließlich ausführliche Experimente mit Ammoniak und Methylamin zur Untersuchung des Einflusses von Grenzschichteffekten auf die Stoßwellenparameter zusammengefasst. Aufbauend darauf werden in den Kapiteln 6-8 die experimentellen Ergebnisse zur Photolyse von Glyoxal, zur Reaktion  $\text{HCO} + \text{O}_2$  und zum thermischen Zerfall von Glyoxal vorgestellt und diskutiert.

# Kapitel 2

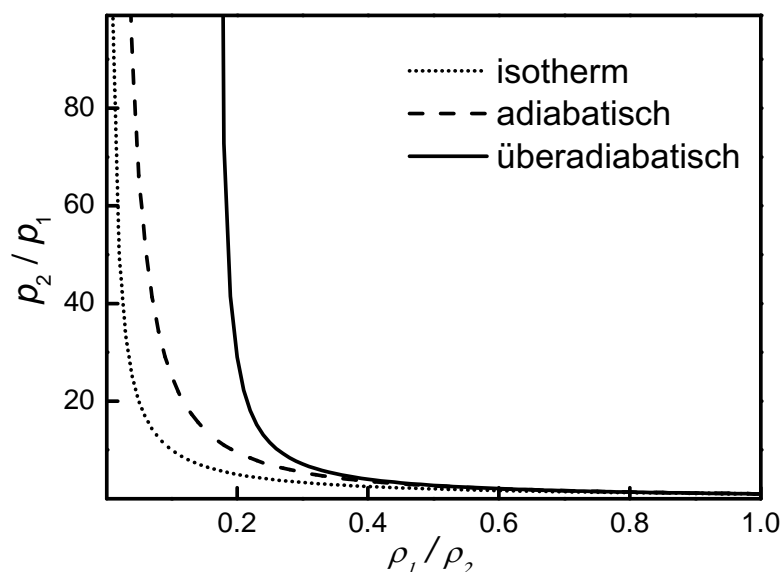
## Grundlagen der Stoßwellenmethode

Mit Hilfe von Stoßwellen ist es möglich, sehr hohe und definierte Temperaturen im Bereich von  $500 \text{ K} < T < 15\,000 \text{ K}$  bei Drücken von  $0.1 \text{ bar} < T < 1000 \text{ bar}$  zu erzeugen. Dabei erfolgt der Aufheizvorgang mit einer Dauer von weniger als  $1 \mu\text{s}$  sprunghaft, so dass auch Prozesse untersucht werden können, bei denen ein langsames Aufheizen bereits zu einer Veränderung der zu untersuchenden Gasmischung durch Zersetzungsvorgänge oder Reaktionen führen würde. Ein weiterer Vorteil ist, dass bei geeigneter Dimensionierung des Stoßrohres der Einfluss von Wandeffekten vernachlässigt werden kann.

Nachteilig wirkt sich aus, dass der hinter Stoßwellen realisierbare Beobachtungszeitraum relativ kurz ist. So können konstante Reaktionsbedingungen für maximal einige Millisekunden aufrecht erhalten werden [32–34]. Aufgrund der Betriebsweise im Einzelschussmodus ist zudem keine Aufsummierung einzelner Experimente mit anschließender Mittelung der Messsignale möglich. Daher muss ein geeignetes, in der Regel spektroskopisches Verfahren gefunden werden, welches eine gute zeitliche Auflösung bei gleichzeitig hoher Empfindlichkeit aufweist.

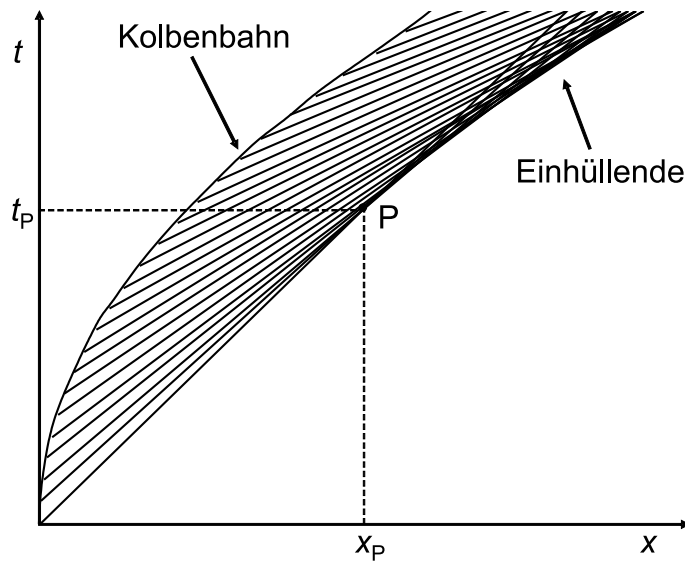
Die maximal erreichbaren Temperaturen werden durch die Stoßwellengeschwindigkeit limitiert, welche wiederum durch die experimentellen Bedingungen variiert werden kann. Typische Temperaturen in Niederdruck-Stoßwellenapparaturen liegen bei Drücken um 1 bis 3 bar zwischen 500 und 4000 K.





**Abb. 2.1:** Vergleich von ( $\cdots$ ) isothermer, ( $---$ ) adiabatischer und ( $\text{—}$ ) überadiabatischer Kompression. Berechnet für ein Gas mit einem Adiabatenexponenten von  $\gamma = 1.4$ .

Stoßwellenapparaturen bestehen im Wesentlichen aus einem geschlossenem Rohr, welches durch eine Membran (typischerweise aus Aluminium) in einen Hochdruck- und Niederdruckteil getrennt ist (Abbildung 2.3). Im Niederdruckteil befindet sich das zu untersuchende Testgas, das in der Regel in Argon verdünnt ist. In das Hochdruckrohr wird ein niedermolekulares Treibgas (Wasserstoff oder Helium) eingeleitet, bis die Membran birst. Daraufhin breiten sich Kompressionswellen in das Testgas aus, die sich zu einer Stoßwelle aufteilen. Diese Stoßwelle propagiert, bezogen auf die Schallgeschwindigkeit des Testgases vor dem Experiment, mit Überschallgeschwindigkeit und erzeugt eine sprunghafte, überadiabatische Kompression des Testgases. Es kommt dabei zu einer sprunghaften Erhöhung von Druck und Temperatur. Eine solche überadiabatische Kompression ist in Abbildung 2.1 im Vergleich mit einer adiabatischen und isothermen Zustandsänderung dargestellt und wird mit den Rankine-Hugoniot Gleichungen [32–35] beschrieben. Desweiteren strömt das komprimierte Gas, welches sich vor dem Experiment in Ruhe befand, nachdem es von der Stoßwelle erfasst wurde, hinter der Stoßwelle her. Trifft die Stoßwelle auf



**Abb. 2.2:** Bildung einer Stoßwelle durch die Beschleunigung eines Kolbens in ein Testgas, nach Spurk [35].

das Stoßrohrende (Endplatte), wird sie reflektiert und durchläuft das Testgas ein weiteres mal. Dabei nimmt die Ausbreitungsgeschwindigkeit im Vergleich zur einfallenden Welle ab. Das Testgas wird erneut komprimiert und befindet sich hinter der reflektierten Welle wieder in Ruhe.

## 2.1 Theorie der Stoßwellenausbreitung

Die Darstellung der Ausbreitung und Entstehung von Stoßwellen erfolgt zweckmäßigerweise im  $x, t$ -Diagramm, bei der die Abzisse den Ort  $x$  und die Ordinate die Zeit  $t$  darstellt. Ein solches Diagramm ist in Abbildung 2.2 für den Fall einer beschleunigten Bewegung eines Kolbens in ein Testgas wiedergegeben. Nach der idealen Theorie der Stoßwellenausbreitung werden die vom Kolben ausgehenden Kompressionswellen durch Geraden beschrieben (auch Charakteristiken genannt), die den Ort dieser Elementarwellen zeitlich wiedergeben. Die Steigung dieser Geraden ist dabei ein Maß für die Geschwindigkeit der Elementarwelle; je steiler die Charakteristik der Welle, umso langsamer breitet sie sich aus. Die Ausbreitung einer kleinen Störung, im einfachsten Fall einer Schallwelle, erfolgt in der Form einer isentropen adiabatischen

Kompression, bei der die Moleküle des Gases lediglich eine longitudinale Verschiebung mit kleiner Amplitude erfahren. Bei diesem Vorgang ist keine makroskopische Bewegung des Gases in Form eines Volumenflusses in Ausbreitungsrichtung der Welle zu beobachten [33]. Die Zustandsänderung des Gases ist bei diesem Prozess gering und reversibel. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit einer Schallwelle (Schallgeschwindigkeit), ergibt sich für ein ideales Gas zu

$$a = \sqrt{\frac{\gamma p}{\rho}} = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}, \quad (2.1)$$

mit dem Adiabatenkoeffizienten  $\gamma$ , dem Druck  $p$ , der Dichte  $\rho$ , der Temperatur  $T$ , der allgemeinen Gaskonstanten  $R$  und der molekularen Masse  $M$ .

Wird der Kolben in Abbildung 2.2 mit konstanter Beschleunigung in das ruhende Gas hinein bewegt, kann es zur Bildung einer Stoßwelle kommen. Zu jedem Zeitpunkt werden von dem Stempel Druckstörungen erzeugt, die sich mit Schallgeschwindigkeit in das Gas fortpflanzen. Die absolute Geschwindigkeit der einzelnen Störung ergibt sich dabei aus der Addition der momentanen Kolbengeschwindigkeit und der Schallgeschwindigkeit des Gases. Somit werden später erzeugte Wellen eine größere absolute Geschwindigkeit aufweisen. Verstärkt wird dieser Effekt durch die, wenn auch geringe, Temperaturzunahme des Gases bei der isentropischen adiabatischen Kompression, die zu einer höheren Schallgeschwindigkeit der späteren Wellen führt. Betrachtet man die Charakteristiken der einzelnen Wellen, so stellt man fest, dass sich diese aufgrund der unterschiedlichen Geschwindigkeiten schneiden können [35]. Formal ergibt sich die physikalisch nicht sinnvolle Situation von unterschiedlichen Geschwindigkeiten an einem Punkt. Die zusammenlaufenden Charakteristiken bilden eine Einhüllende, innerhalb derer die Zustandsgrößen des Gases nicht mehr eindeutig sind. Man beobachtet, dass bei solchem Verhalten, das auch als Aufsteilen der Charakteristiken bezeichnet wird, ein Verdichtungsstoß auftritt. Der Punkt P in Abbildung 2.2 kennzeichnet den Anfang (Zeit und Ort) des Stoßes. Das Auftreten des Stoßes ist physikalisch zu erwarten, denn das Zusammendrängen der Charakteristiken (bevor sie sich kreuzen) bedeutet, dass sich die Strömungsgrößen in diesem Gebiet stark ändern und somit auch die Gradienten der Geschwindigkeit und der Temperatur in  $x$ -Richtung so groß werden, dass Reibung und Wärmeleitung nicht mehr zu vernachlässigen sind [35].

Abbildung 2.3 zeigt ein typisches  $x, t$ -Diagramm eines idealen Stoßrohres. Ebenfalls

dargestellt sind die qualitativen Druck- und Temperaturprofile zum Zeitpunkt  $t_1$ . Nach der Theorie des idealen Stoßrohres, bei der Realgas- und Grenzschichteffekte vernachlässigt werden, bildet sich direkt nach dem Bersten der Membran eine Stoßwelle aus, die mit konstanter Geschwindigkeit  $\dot{x}_s$  in Richtung Endplatte läuft und dort reflektiert wird. Desweiteren bewegt sich die Mediengrenze, die Testgas und Treibgas voneinander trennt, mit einer geringeren Geschwindigkeit  $v_2 < \dot{x}_s$  ebenfalls in Richtung Endplatte. Eine weitere Welle, die sich im Stoßrohr ausbreitet, ist eine Verdünnungswelle, deren Ende in das Treibgas hineinläuft, während sich der Anfang Richtung Endplatte des Niederdruckteils ausbreitet. Sie bildet somit einen Expansionsfächer, in dem sich die Zustandsgrößen des Gases kontinuierlich ändern. Die Beschreibung des Zustandes des Gases hinter der einfallenden Stoßwelle erfolgt mittels der Erhaltungssätze für Masse, Impuls und Energie:

$$\rho_1 u_1 = \rho_2 u_2 \quad (2.2)$$

$$p_1 + \rho_1 u_1^2 = p_2 + \rho_2 u_2^2 \quad (2.3)$$

$$h_1 + \frac{1}{2} u_1^2 = h_2 + \frac{1}{2} u_2^2 \quad (2.4)$$

Dabei bezeichnet der Index 1 den Zustand des Gases vor dem Stoß und der Index 2 den Zustand des Gases hinter der einfallenden Welle, mit der Dichte  $\rho$ , der Geschwindigkeit  $u$  (relativ zur Stoßfront), dem Druck  $p$  und der spezifischen Enthalpie  $h$ . Für ein ideales Gas, bei dem die Wärmekapazitäten temperaturunabhängig sind, lassen sich die Gleichungen 2.2, 2.3 und 2.4 unter Anwendung der thermischen<sup>1</sup> und kalorischen<sup>2</sup> Zustandsgleichung in die Rankine-Hugoniot-Gleichungen überführen, die für die Beschreibung der überadiabatischen Verdichtung herangezogen werden:

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{1 - \left(\frac{\gamma-1}{\gamma+1}\right) \frac{\rho_1}{\rho_2}}{\frac{\rho_1}{\rho_2} - \frac{\gamma-1}{\gamma+1}} \quad (2.5)$$

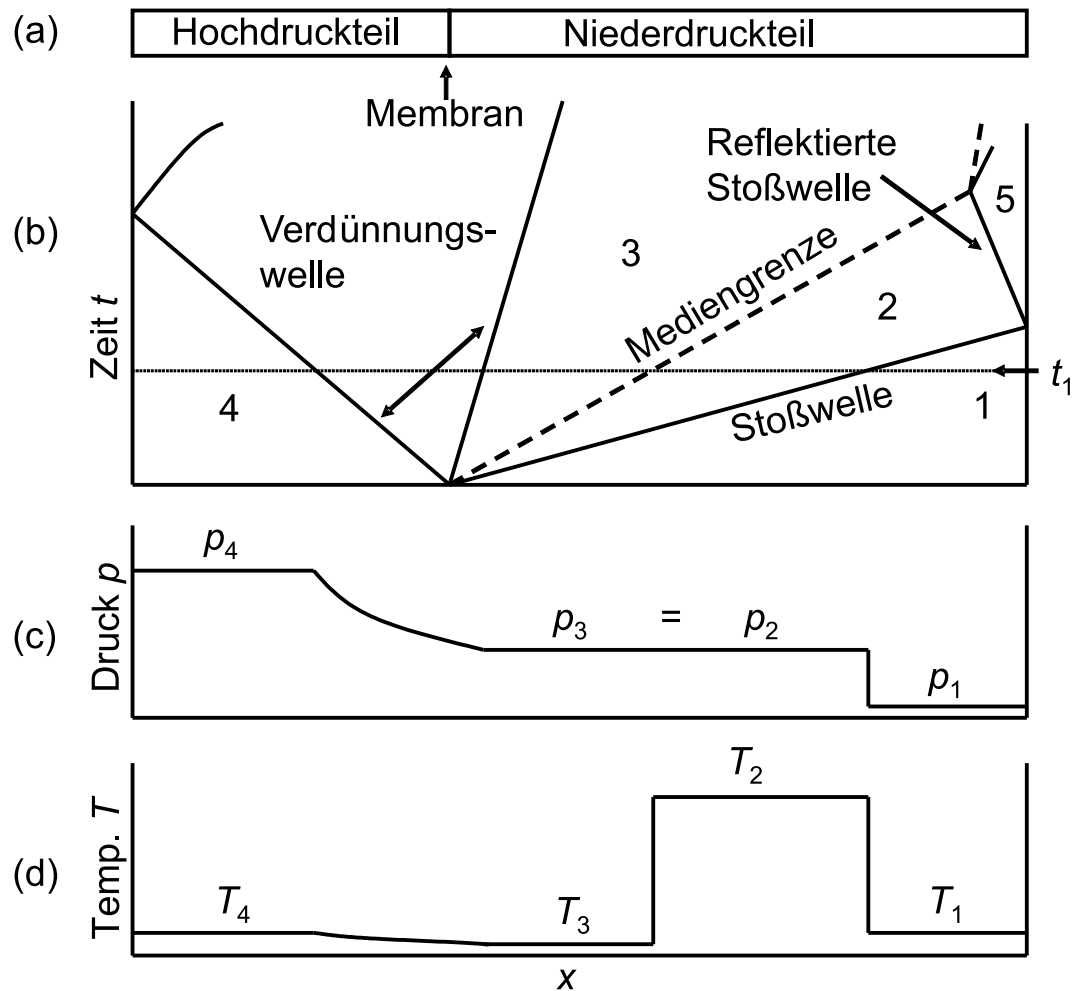
$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{\frac{\gamma-1}{\gamma+1} + \frac{p_2}{p_1}}{\left(\frac{\gamma-1}{\gamma+1}\right) \frac{p_2}{p_1} + 1} = \frac{u_1}{u_2} \quad (2.6)$$

Unter Einführung der Machzahl  $M_s = \dot{x}_s/a_1$ , mit der Schallgeschwindigkeit  $a_1$  des

---

<sup>1</sup> $pV = nRT$

<sup>2</sup> $h_2 - h_1 = c_P \cdot (T_2 - T_1)$



**Abb. 2.3:** Schematische Darstellung eines idealen Stoßrohres nach [33]. (a) Niederdruck- und Hochdruckteil des idealen Stoßrohres; (b) Charakteristiken der einfallenden und reflektierten Stoß- und Verdünnungswellen sowie der Mediengrenze. 1: Zustand des Testgases vor dem Experiment, 2: Zustand des Testgases hinter der einfallenden Stoßwelle, 3: Zustand des Treibgases, 4: Zustand des Treibgases vor dem Experiment, 5: Zustand des Testgases hinter der reflektierten Welle; (c) Druckprofil zur Zeit  $t_1$ ; (d) Temperaturprofil zur Zeit  $t_1$ .

Testgases vor dem Experiment, erhält man [33]:

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{2\gamma M_s^2 - (\gamma - 1)}{\gamma + 1} \quad (2.7)$$

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{(\gamma + 1) M_s^2}{(\gamma - 1) M_s^2 + 2} \quad (2.8)$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{(\gamma M_s^2 - \frac{\gamma-1}{2}) (\frac{\gamma-1}{2} M_s^2 + 1)}{(\frac{\gamma+1}{2})^2 M_s^2} \quad (2.9)$$

Somit können bei bekannter Geschwindigkeit der Stoßwelle die Zustandsgrößen des Gases berechnet werden.

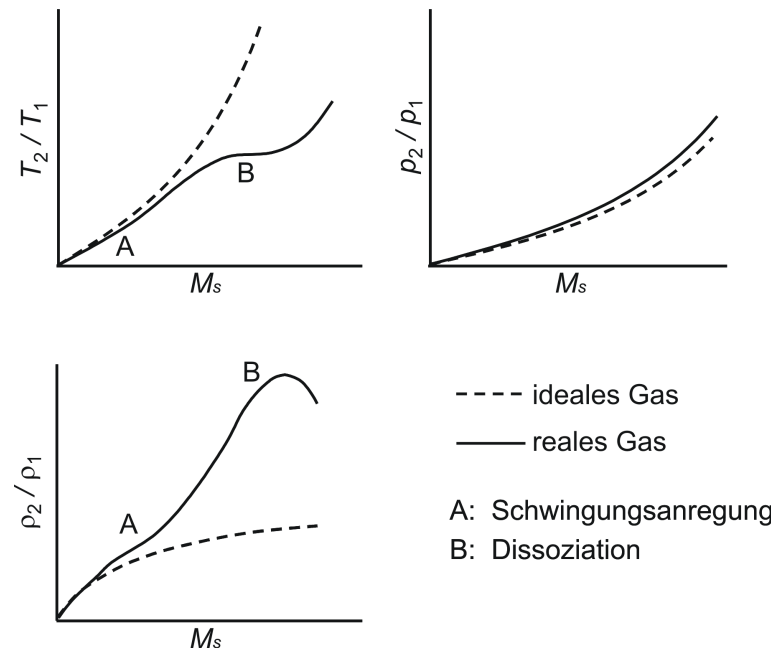
Erreicht die einfallende Stoßwelle das Ende des Stoßrohres, so wird sie in das schon durch die einfallende Welle erhitzte Gas zurückreflektiert. Dies führt zu einem weiteren Anstieg von Temperatur, Druck und Dichte. Zur Beschreibung der Zustandsgrößen des Gases hinter der reflektierten Welle bezieht man sich auf den Zustand des Gases hinter der einfallenden Welle. Da bei einer normalen Reflektion die Teilchengeschwindigkeit hinter der reflektierten Welle Null ist, gibt das Gas seine gesamte kinetische Energie ab und erfährt eine Erhöhung der Zustandsgrößen, die größer als hinter der einfallenden Welle ist. Folgende Gleichungen beschreiben die Zustandsgrößen hinter der reflektierten Welle (Index 5):

$$\frac{p_5}{p_2} = \frac{\frac{\gamma+1}{\gamma-1} + 2 - \frac{p_1}{p_2}}{1 + \frac{\gamma+1}{\gamma-1} \cdot \frac{p_1}{p_2}} \quad (2.10)$$

$$\frac{T_5}{T_2} = \frac{p_5}{p_2} \left( \frac{\frac{\gamma+1}{\gamma-1} + \frac{p_5}{p_2}}{1 + \frac{\gamma+1}{\gamma-1} \cdot \frac{p_5}{p_2}} \right) \quad (2.11)$$

Weitere Gleichungen zur Berechnung von Zustandsdaten hinter Stoßwellen finden sich in der einschlägigen Literatur [32–35].

Die reflektierte Welle bietet somit eine bequeme Möglichkeit, sehr hohe Temperaturen zu erreichen. Ein weiterer Vorteil der reflektierten Stoßwelle liegt darin, dass sich die Gasmoleküle hinter ihr in Ruhe befinden. Dies ist sehr wichtig, wenn ein genau definiertes Gasvolumen spektroskopisch untersucht werden soll. Hinter einfallenden Wellen ist dies schwer möglich, da sich das Gas in Richtung Endplatte bewegt.



**Abb. 2.4:** Schematische Darstellung der Temperatur, des Druckes und der Dichte in Abhängigkeit von der Machzahl  $M_s = \dot{x}_s/a_1$  der Stoßwelle für ein ideales und ein reales zweiatomiges Gas, nach [33].

## 2.2 Realgas-Effekte

Die im vorherigen Kapitel beschriebenen Gleichungen gehen von einem idealen Gas als Testgas aus. Die Abweichungen, die sich für ein reales Gas ergeben, sind zum Teil so erheblich, dass eine Realgaskorrektur für das Experiment notwendig wird. In diesem Kapitel sollen die zur Berechnung von Stoßwellendaten wesentlichen Unterschiede zwischen einem idealen und realem Gas erläutert werden. Abbildung 2.4 zeigt die Abweichungen der Temperatur, der Dichte und des Druckes in Abhängigkeit von der Stoßwellengeschwindigkeit für ein ideales Gas und ein reales zweiatomiges Gas.

### Temperatur

Für kleine Stoßwellengeschwindigkeiten werden lediglich Translations- und Rotationsfreiheitsgrade angeregt und die Temperatur des Testgases folgt dem parabolisch ansteigendem idealen Verhalten gut. Aufgrund der einsetzenden Anregung der Schwingungsfreiheitsgrade steigt bei höheren Stoßwellengeschwindigkeiten die Wärmekapazität des Testgases, und der Temperaturanstieg bleibt hinter dem idealen

Anstieg zurück. Dieser Effekt verstärkt sich, wenn es zur Dissoziation der Moleküle kommt. Die Temperatur bleibt fast konstant, bis der Dissoziationsvorgang für alle Moleküle abgeschlossen ist. Der anschließende starke Temperaturanstieg ist darauf zurückzuführen, dass die durch die Dissoziation entstandenen Atome eine geringere Wärmekapazität aufweisen als das anfängliche Molekül [33]. Ein analoges Verhalten ergibt sich für den einsetzenden Ionisationsvorgang bei noch höheren Temperaturen, der allerdings in Abbildung 2.4 nicht gezeigt ist.

### Druck

Im Gegensatz zur Temperatur sind die Abweichungen des Testgasdruckes vom idealen Verhalten relativ gering. Dies wird anhand der folgenden Gleichung, die sich aus der Kombination der Rankine-Hugoniot-Gleichungen 2.5 und 2.6 ergibt, deutlich:

$$\frac{p_2}{p_1} = 1 + \frac{\rho_1 u_1^2}{p_1} \left( 1 - \frac{\rho_1}{\rho_2} \right) \quad (2.12)$$

Da das Dichteverhältnis  $\rho_1/\rho_2$  aufgrund des sehr viel größeren Druckes hinter der Stoßwelle klein ist, ist der Druck  $p_2$  hauptsächlich von der anfänglichen Dichte des Gases und der Stoßwellengeschwindigkeit abhängig und wird nur wenig durch Realgas-Effekte beeinflusst [33].

### Dichte

Mit steigender Stoßwellengeschwindigkeit schwankt die Dichte des realen Gases weit oberhalb des idealen Wertes. Diese Fluktuation kann mit Hilfe der Zustandsgleichung für ideale Gase,  $p = \rho RT/M$ , diskutiert werden. Der zunächst beobachtete Anstieg über den idealen Wert hinaus resultiert aus dem abflachenden Temperaturanstieg aufgrund der Schwingungsanregung. Bei einsetzender Dissoziation stagniert die Temperatur und der beobachtete Anstieg wird noch deutlicher. Im Laufe des Dissoziationsvorgangs nimmt jedoch die mittlere molekulare Masse  $M$  des Gases ab, da neue Teilchen gebildet werden und der Anstieg der Dichte geht zurück, bis ein Wendepunkt erreicht wird. Ist der Dissoziationsvorgang nahezu abgeschlossen, beginnt die Temperatur wieder stärker zu steigen, während die mittlere molekulare Masse stabil bleibt und die Dichte sinkt [33].

Generell hängen die oben beschriebenen Abweichungen des realen Gases vom Anfangsdruck des Testgases ab. Bei hohen Anfangsdrücken des Testgases wird sich der Grad der Dissoziation und Ionisation mit steigender Stoßwellengeschwindigkeit ins-



gesamt langsamer verändern als in Abbildung 2.4 dargestellt. Für Gasmischungen ist der Realgas-Effekt entsprechend durch die Überlagerung der Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazitäten und der charakteristischen Dissoziationstemperatur der einzelnen Komponenten gegeben.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden maximale Temperaturen von  $T \approx 3000$  K erzielt. Bei den eingesetzten Testgasen  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  und  $(\text{CHO})_2$  spielten hauptsächlich die Schwingungsanregungen mit einer anschließenden Dissoziation der jeweiligen Moleküle eine Rolle. Dabei wurde die Temperaturerniedrigung durch die Schwingungsanregung im Rahmen der Temperaturbestimmung aus der Stoßwellengeschwindigkeit und der Einfluss der Dissoziation durch die Simulation der thermischen Zerfallsreaktionen berücksichtigt.

Im Falle der Testgase  $\text{NH}_3$  und  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  wurden lediglich Stoffmengenanteile von 20 – 2000 ppm verdünnt in Argon eingesetzt, so dass die Realgaskorrekturen in diesen Fällen vernachlässigbar klein war. Bei den Experimenten mit  $(\text{CHO})_2$  wurden jedoch Molenbrüche bis maximal 2% erreicht und die Realgaskorrekturen aufgrund der Schwingungsanregung ergaben Temperaturen, die etwa 1 – 3% unter der idealen Temperatur, die mit reinem Argon erreicht worden wären, lagen.

Weitere Abweichungen vom idealen Gasverhalten aufgrund von intermolekularen Wechselwirkungen konnten bei den in dieser Arbeit erreichten Dichten vernachlässigt werden. Somit konnte die ideale Zustandsgleichung für Gase ohne van-der-Waals-korrekturen angewendet werden.

# Kapitel 3

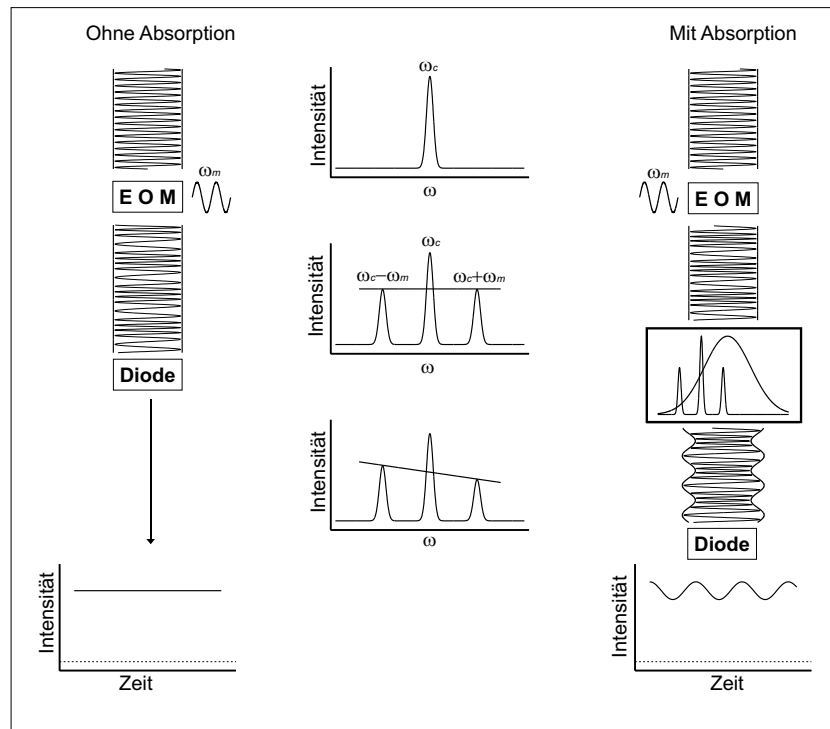
## Frequenzmodulierter

## Radikalnachweis

Die Radikale  $\text{NH}_2$  und  $\text{HCO}$  wurden mittels frequenzmodulierter (FM) Spektroskopie detektiert, die von Friedrichs [36] erstmals für die Anwendung an einer Stoßwellenapparatur eingesetzt wurde. Die Nachweisempfindlichkeit der Methode ist im Vergleich mit der üblicherweise verwendeten Differenzlaserabsorptionsspektroskopie ein bis zwei Größenordnungen höher. Dadurch gelang es erstmals, das  $\text{HCO}$ -Radikal hinter Stoßwellen nachzuweisen [22]. Die erhöhte Nachweisempfindlichkeit erlaubt es, die Konzentrationen der Ausgangsverbindungen und der radikalbildenden Vorläufermoleküle gering zu halten, so dass der Einfluss von Neben- und Folgereaktionen minimiert werden kann. Die angewandte Technik der frequenzmodulierten Spektroskopie geht auf Bjorklund zurück [37] und wurde in einer Vielzahl von weiteren Arbeiten beschrieben und verwendet [22, 23, 38–45].

### 3.1 Qualitative Beschreibung

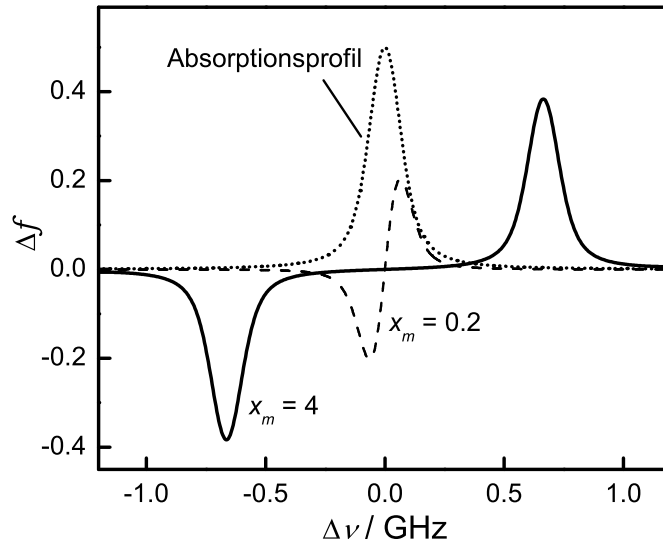
Die FM-Spektroskopie ist eine Methode der optischen Heterodynspektroskopie, die einen empfindlichen Nachweis der Absorption und Dispersion nicht allzu stark verbreiteter spektraler Übergänge bei gleichzeitig hoher Zeitauflösung erlaubt. Das Prinzip der FM-Spektroskopie ist in Abbildung 3.1 für den Fall reiner Absorption gezeigt. Das Licht eines schmalbandigen *cw*-Farbstofflasers wird mit Hilfe eines



**Abb. 3.1:** Prinzip der FM-Spektroskopie.

elektrooptischen Modulators (EOM) phasenmoduliert. Diese Phasenmodulation<sup>1</sup> erzeugt im Abstand der Modulationsfrequenz  $\omega_m$  (üblicherweise 1 GHz) Seitenbanden, deren Intensitäten von der Modulationstiefe (Modulationsindex  $M$ ) abhängen. Je höher die Modulationstiefe, umso mehr Intensität überträgt sich von der Zentralfrequenz  $\omega_c$  auf die Seitenbanden. Dies kann schließlich zu einem völligen Verschwinden der Zentralfrequenz führen. Obwohl das phasenmodulierte Licht mehrere Frequenzkomponenten enthält, kommt es nach Überlagerung der einzelnen Teilwellen nicht zu einer Amplitudenmodulation, da die korrespondierenden Seitenbanden genau um  $180^\circ$  gegeneinander phasenverschoben sind. Eine Photodiode, die ein Signal proportional zur Intensität, also zum Amplitudenquadrat der Lichtwellen, erzeugt, gibt in diesem Fall ein konstantes Gleichstromsignal weiter. Wird hingegen die Intensität einer Seitenbande durch einen Absorptionsvorgang geschwächt, beispielsweise durch eine schmalbandige Rotationslinie, erhält man aufgrund der unterschiedlichen Intensitäten der Seitenbanden zusätzlich zur Frequenzmodulation auch eine Ampli-

<sup>1</sup>Frequenz- und Phasenmodulation sind gleichbedeutend und unterscheiden sich lediglich in einer Phasenverschiebung von  $\pi/2$  [46].



**Abb. 3.2:** Abhängigkeit des FM-Profiles von  $x_m = (\omega_m/\omega_{1/2})$  im Falle reiner Absorption. Die gepunktete Linie gibt das zu Grunde gelegte Absorptionsprofil wieder.

tudenmodulation, die mit der Modulationsfrequenz  $\omega_m = 2\pi\nu_m$  schwingt. Diese Amplitudenmodulation kann mit einer schnellen Photodiode aufgelöst werden. Es ergibt sich ein Gleichstromsignal, welches durch ein Wechselstromsignal überlagert ist, dessen Amplitude in direktem Zusammenhang zur Absorption steht. In erster Näherung ist es proportional zur Konzentration der untersuchten Spezies, zur Intensität der Seitenbanden im Vergleich zur Zentralfrequenz und zur Differenz der Absorptionskoeffizienten der Spektrallinie an der Stelle der Seitenbanden.

Nach Silver [38] unterscheidet man die Frequenzmodulationsspektroskopie (FMS) und Wellenlängenmodulationsspektroskopie (WMS) mit Hilfe der dimensionslosen Frequenz  $x_m$

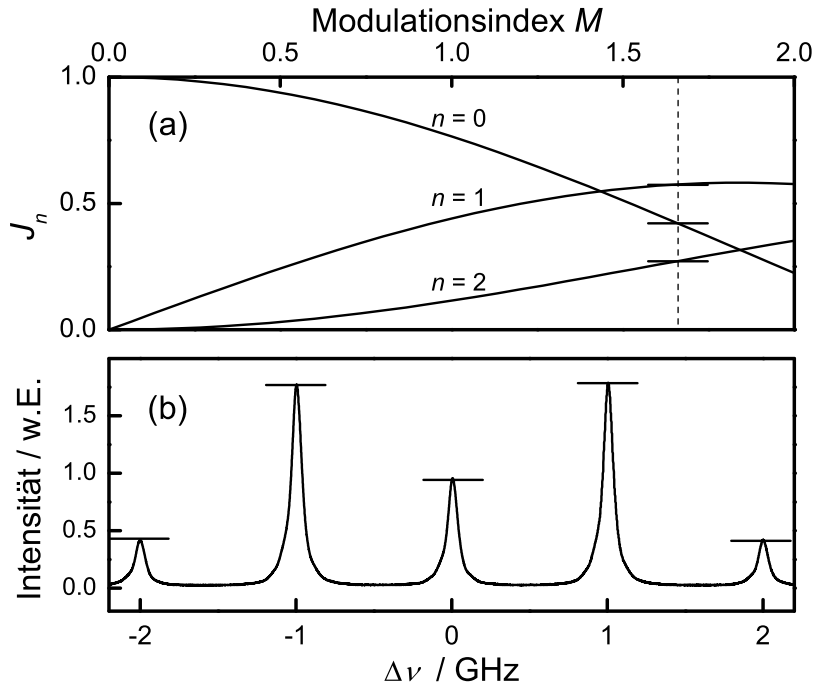
$$x_m = \frac{\omega_m}{\omega_{1/2}}, \quad (3.1)$$

mit der Halbwertsbreite  $\omega_{1/2} = 2\pi\nu_{1/2}$  der zu untersuchenden Absorptionslinie. Ist die Modulationsfrequenz sehr viel kleiner als die Halbwertsbreite,  $x_m \ll 1$ , spricht man von Wellenlängenmodulationsspektroskopie. Ist hingegen die Modulationsfrequenz größer als die Halbwertsbreite der Absorptionslinie ist der Begriff Frequenzmodulationsspektroskopie gebräuchlich. Die in dieser Arbeit verwendete hohe Modulati-

onsfrequenz von  $\nu_m = 1$  GHz bei vollen Halbwertsbreiten um  $\nu_{1/2} = 1.66$  GHz liefert  $x_m = 0.6$  und liegt damit zwischen den beiden Grenzfällen. In Übereinstimmung mit anderen Autoren [39, 44, 45] wird für diesen Fall die Bezeichnung FM-Spektroskopie gewählt, da hier die hohe Modulationsfrequenz besser zum Ausdruck kommt. Die Abhängigkeit des FM-Signals von  $x_m$  ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Im Falle eines niedrigen  $x_m$ -Wertes ist der Abstand zwischen den Seitenbanden gering im Vergleich zur Halbwertsbreite der Absorptionslinie und das erhaltene FM-Spektrum entspricht nahezu der ersten Ableitung der Absorptionslinie. Im Falle eines hohen  $x_m$ -Wertes ist der Abstand zwischen den Seitenbanden jedoch signifikant größer als die Halbwertsbreite der Absorptionslinie und jede Seitenbande wird individuell absorbiert. Dies führt zu einem FM-Spektrum, welches die Absorptionslinie im doppelten Abstand der Modulationsfrequenz darstellt. Die positiven und negativen Anteile ergeben sich für beide Grenzfälle aus den Phasenlagen der Seitenbanden, die um  $180^\circ$  gegeneinander phasenverschoben sind [42]. Ebenfalls ist zu erkennen, dass die absolute Höhe des FM-Signals für kleine  $x_m$  geringer ist. Dies resultiert daraus, dass die Intensitätsdifferenzen der korrespondierenden Seitenbänder für große Modulationsfrequenzen zunächst maximal werden kann, wenn eine der Seitenbanden vollständig absorbiert wird und die andere sich nicht im Absorptionsbereich befindet. Somit ergibt sich eine maximale Amplitudenmodulation und ein entsprechend höheres FM-Signal. Es lässt sich jedoch zeigen [36], dass bei zu großen  $x_m$  und hohem  $M$  die maximale Signalthöhe wieder sinkt, da Intensität in höhere Seitenbanden transferiert wird. Somit muss der Modulationsindex  $M$  auf  $x_m$  abgestimmt werden, um eine maximale Signalthöhe zu erhalten.

## 3.2 Quantitativer Nachweis

Der Zusammenhang zwischen der detektierten Signalthöhe und der Konzentration der zu untersuchenden Spezies soll im Folgenden erläutert werden. Spektral moduliertes Licht wird mit Hilfe einer zeitabhängigen Phasenänderung oder Phasenmodulation erzeugt. Im Fall einer sinusförmigen Modulation mit der Frequenz  $\omega_m$  und der Modulationstiefe  $M$  erhält man nach [39] für ein optisches Feld mit der Zentralfrequenz



**Abb. 3.3:** Modulationsindex und FM-Spektrum. (a) Besselfunktionen  $J_n(M)$ ; (b) Mit Spektrumanalysator gemessenes FM-Spektrum für  $M = 1.66$ .

$\omega_0$ :

$$\begin{aligned}
 E(t) &= E_0 \exp [i (\omega_0 t + M \sin \omega_m t)] \\
 &= E_0 \exp (i \omega_0 t) \sum_{n=-\infty}^{+\infty} J_n (M) \exp (i n \omega_m t)
 \end{aligned} \tag{3.2}$$

Die durch die Phasenmodulation auftretenden Seitenbanden können mathematisch als eine Summe über zusätzliche Frequenzkomponenten um die Zentralfrequenz herum behandelt werden. Charakterisiert werden sie durch die Besselfunktionen  $n$ -ter Ordnung mit der Amplitude  $J_n(M) \cdot E_0$  und der Frequenz  $\omega_{\pm n} = \omega_m \pm \omega_0$ . Die Summation über alle auftretenden Komponenten (im Prinzip unendlich viele) beschreibt vollständig das erhaltene modulierte Licht. Da die Phasenlage der jeweiligen Frequenzkomponente mit ungeraden  $n$  um  $180^\circ$  verschoben ist, gilt  $J_{-n}(M) = (-1)^n J_n(M)$ . Die Interferenzen der Seitenbanden heben sich gerade heraus und die Gesamtintensität des frequenzmodulierten Lichtes hat keinen amplitudenmodulierten Anteil. Die Abschwächung einer oder mehrerer Seitenbanden

bewirkt, dass zusätzlich zur Frequenzmodulation auch eine Amplitudenmodulation auftritt, die sich mit Hilfe einer schnellen Photodiode in Form eines Wechselstromsignals darstellen lässt. Ein breitbandiger Absorber schwächt hingegen alle Frequenzen gleichermaßen, so dass keine Amplitudenmodulation erfolgt und damit letztlich auch kein FM-Signal detektiert wird.

Die Intensitäten der Seitenbanden nehmen mit steigender Modulationstiefe zu. In Abbildung 3.3 sind die ersten zwei Besselfunktionen über dem Modulationsindex aufgetragen. Der maximale Modulationsindex, der in dieser Arbeit erreicht wurde, liegt bei  $M = 1.66$ . Somit ergeben sich für die ersten Seitenbänder hohe Intensitäten und auch die zweiten, dritten und vierten Seitenbänder können noch detektiert werden. Erst die Intensitäten der Seitenbänder höherer Ordnung  $n > 4$  können näherungsweise vernachlässigt werden.

Der Einfluss einer absorbierenden Probe auf die jeweilige Frequenzkomponente  $\omega_n$  kann mit Hilfe der komplexen Transmissionsfunktion

$$T(\omega_n) = \exp(-\delta_n - i\phi_n) \quad (3.3)$$

beschrieben werden. Dabei ist  $\delta_n$  die Amplitudenabschwächung und  $\phi_n$  die Phasenverschiebung der Frequenzkomponente  $\omega_n$ , also der  $n$ -ten Seitenbande. Das transmittierte optische Feld ergibt sich zu:

$$E_T(t) = E_0 \exp(i\omega_0 t) \sum_{n=-\infty}^{+\infty} T(\omega_m) J_n(M) \exp(in\omega_m t) \quad (3.4)$$

Die Abschwächung und die Phasenverschiebung, die jede Frequenzkomponente erfährt, bringt das phasenmodulierte Licht aus dem Gleichgewicht. Es resultiert eine zeitliche Intensitätsänderung  $I_T(t)$ , die proportional zum Betragsquadrat der Amplitude  $|E_T(t)|^2$  ist. Gleichung 3.4 muss also quadriert werden, um letztlich die mit der Photodiode detektierbare zeitliche Intensitätsänderung zu erhalten. Der komplizierte Ausdruck, der sich aus dieser Quadrierung ergibt, enthält neben der Modulationsfrequenz  $\omega_m$  auch Anteile der höheren harmonischen Schwingungen ( $2\omega_m, 3\omega_m, \dots$ ). Die Demodulation dieses Signales erfolgt jedoch in der Regel bezüglich  $\omega_m$ , so dass diese für die weitere Betrachtung vernachlässigt werden können. Eine weitere Vereinfachung ergibt sich daraus, dass die Differenzen der Absorptionen und Dispersionen benachbarter Seitenbanden sehr klein sind,  $|\delta_n - \delta_{n-1}| \ll 1$  und  $|\phi_n - \phi_{n-1}| \ll 1$ ,

und somit ebenfalls vernachlässigt werden können. Diese Annahme ist gerechtfertigt, da mit der frequenzmodulierten Spektroskopie in der Regel nur geringe Absorptionen und Dispersionen nachgewiesen werden sollen. Man erhält für die Intensität beziehungsweise das Amplitudenquadrat des Signals folgende Gleichung

$$\begin{aligned}
 |E_{\omega_m}(t)|^2 &= \overbrace{E_0^2 \exp(-2\delta_0) + E_0^2 \exp(-2\delta_0)}^{dc} \\
 &\quad \left[ \overbrace{\cos(\omega_m t) 2 \sum_{n=0}^{+\infty} J_n J_{n+1} (\delta_{-n-1} - \delta_{n+1} + \delta_{-n} - \delta_n)}^{ac_{abs}} \right. \\
 &\quad \left. + \overbrace{\sin(\omega_m t) 2 \sum_{n=0}^{+\infty} J_n J_{n+1} (\phi_{-n-1} - \phi_{n+1} + \phi_{-n} - \phi_n)}^{ac_{disp}} \right]. \quad (3.5)
 \end{aligned}$$

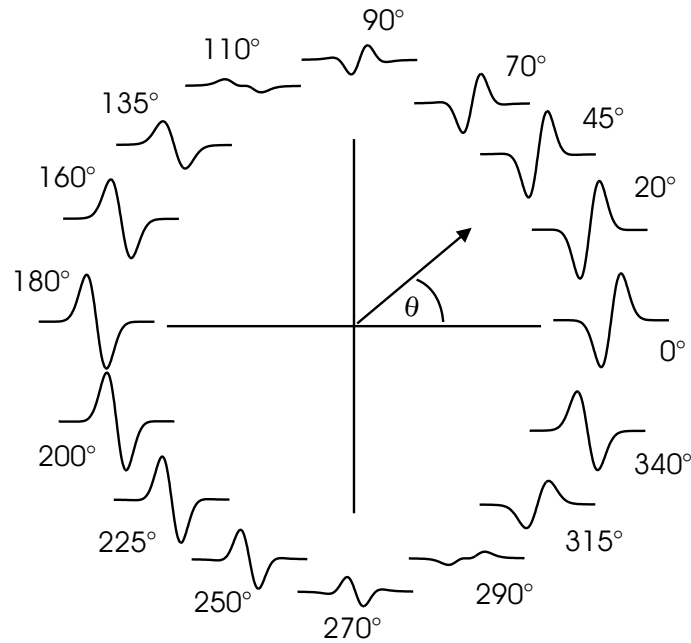
Die Lichtintensität, die durch Gleichung 3.5 beschrieben wird, beinhaltet einen zeitlich konstanten Gleichstrom ( $dc$ ) und zwei zeitabhängige ( $ac$ ) Komponenten, die mit der Frequenz  $\omega_m$  oszillieren. Die Absorptionskomponente ( $\propto \cos(\omega_m t)$ ) und die Dispersionskomponente ( $\propto \sin(\omega_m t)$ ) können mit einer phasensensitiven Detektion unabhängig voneinander dargestellt werden. Für kleine Modulationsindizes ( $M$ ) ist weiterhin  $J_n(M)$  für  $n > 1$  vernachlässigbar klein, so dass nur das erste Seitenbandenpaar berücksichtigt werden muss. Außerdem gilt näherungsweise  $J_n(M) \approx M^n/(2^n!)$  [43]. Dadurch erhält man eine starke Vereinfachung von Gleichung 3.5 unter den oben erwähnten Annahmen:

$$\begin{aligned}
 |E^2(t)| &= E_0^2 \exp(-2\delta_0) [1 \\
 &\quad + \cos(\omega_m t) M (\delta_{-1} - \delta_1) \\
 &\quad + \sin(\omega_m t) M (\phi_{-1} + \phi_1 - 2\delta_0)] \quad (3.6)
 \end{aligned}$$

Wie aus Gleichung 3.6 jetzt gut erkennbar ist, steigt das Intensitätssignal  $|E^2(t)|$  proportional zum Modulationsindex  $M$ . Somit ist das Arbeiten bei großen Modulationsindizes sinnvoll, um ein höheres FM-Signal zu erhalten. Hohe Modulationsindizes bedeuten aber, dass zur Beschreibung des Intensitätssignals auf Gleichung 3.5 zurückgegriffen werden muss.

Das insgesamt resultierende Intensitätssignal ist proportional einer mit dem Phasenwinkel gewichteten Kombination der beiden Wechselstromanteile  $ac_{disp}$  und  $ac_{abs}$ . Betrachtet man lediglich die für das demodulierte FM-Signal relevanten  $ac$ -Komponenten und nimmt man weiter an, dass für kleine Absorptionen  $\exp(-2\delta_0) \approx$





**Abb. 3.4:** FM-Clock: Abhängigkeit des FM-Signals vom Phasenwinkel  $\theta$ , gerechnet für  $x_m = 0.2$  und  $M = 1.4$

1, ergibt sich nach Friedrichs und Wagner [47] für das resultierende FM-Signal eine Intensität  $I_{FM}$  von

$$I_{FM} = I_0 \cdot (ac_{abs} \cos(\theta) + ac_{disp} \sin\theta) \cdot G. \quad (3.7)$$

$G$  ist ein Parameter, der die elektronische Verstärkung des von der Photodiode und der Demodulationselektronik erzeugten Signals beschreibt und gesondert bestimmt werden muss (Kapitel 4.3.1).

Um das FM-Profil berechnen zu können, welches sich beim Durchstimmen des Lasers über eine Absorptionsbande oder ein komplexes Absorptionsspektrum ergibt, muss das Linienprofil der absorbierenden Spezies sehr gut bekannt sein. Insbesondere müssen Linienverbreiterungsprozesse, wie die Doppler- und Druckverbreiterung sowie die Temperatur- und Druckabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten mit einbezogen werden, um die Linienprofile bei hohen Temperaturen und Drücken richtig wiederzugeben. Dabei kann das zu einem Absorptionsspektrum gehörende Dispersionspektrum über die Kramers-Kronig-Beziehungen erhalten werden [42, 48, 49]. Aus der Abschwächung und Phasenverschiebung der jeweiligen Seitenbande werden dann die Summenterme, die in den Größen  $ac_{abs}$  und  $ac_{disp}$  zusammengefasst sind,

berechnet. Zweckmäßigerweise führt man den FM Faktor  $\Delta f$  ein, der in der weiteren Betrachtung alle Informationen bezüglich des FM-Spektrums enthält:

$$\Delta f = \Delta f_{abs} \cos(\theta) + \Delta f_{disp} \sin(\theta) \quad (3.8)$$

Mit den auf die Absorption der Zentralfrequenz normierten

$$\begin{aligned} \Delta f_{abs} &= a c_{abs} / \delta_c \\ \Delta f_{disp} &= a c_{disp} / \delta_c \end{aligned}$$

ergibt sich dann für Gleichung 3.7:

$$\frac{I_{FM}}{\delta_c} = I_0 \cdot (\Delta f_{abs} \cos(\theta) + \Delta f_{disp} \sin(\theta)) = I_0 \cdot \Delta f \cdot G. \quad (3.9)$$

Den Bezug zur Konzentration der absorbierenden Spezies stellt das Lambert-Beer'sche Gesetz her. Für schwache Absorptionen gilt für die Absorption der Zentralfrequenz

$$A = 1 - \frac{I_c}{I_0} = \frac{\Delta I_c}{I_0} = 1 - \exp(-\alpha_c c l) \approx \alpha_c c l = 2\delta_c \quad (3.10)$$

mit der Konzentration  $c$ , der Absorptionsstrecke  $l$  und dem Absorptionskoeffizienten  $\alpha_c$  der Zentralfrequenz. Vergleicht man das FM-Signal  $I_{FM}$  mit dem normalen Absorptionssignal an der Stelle der Zentralfrequenz  $\Delta I_c$  erhält man für beliebige Modulationsindizes das Verhältnis

$$\frac{I_{FM}}{\Delta I_c} = \frac{\Delta f}{2} G. \quad (3.11)$$

Abbildung 3.4 zeigt typische simulierte FM-Profile, die im Falle eines einfachen gaußförmigen Absorptionsprofils für verschiedene bei der Demodulation eingestellte Phasenwinkel erhalten werden (FM-Clock). Man erkennt, dass der Phasenwinkel für die maximale Signalhöhe nicht unbedingt bei  $\theta = 0^\circ$  (reiner Absorption), sondern vielmehr zwischen  $0 - 20^\circ$  liegt. Somit ergibt sich der optimale Phasenwinkel für eine maximale Signalintensität aus einer Mischung aus Absorption- und Dispersionsanteil. In der Praxis wird jedoch bei einem Phasenwinkel von  $\theta = 0^\circ$ , also bei reiner Absorption, gearbeitet. Der Grund dafür ist die gute und reproduzierbare Phaseneinstellung für ein reines Absorptionssignal.

Zusammenfassend erhält man besonders hohe  $\Delta f$ -Werte und damit auch hohe Signalintensitäten, wenn

- das Verhältnis  $x_m = \omega_m/\omega_{1/2}$  möglichst groß ist ( $x_m > 1$ ),
- der Modulationsindex  $M$  groß und dem verwendeten  $x_m$  angepasst ist [36] und
- die Intensität  $I_0$  des Lasers möglichst hoch ist.

### 3.3 Nachweisgrenze

Nach Bjorklund [44] ist die Nachweisgrenze durch das Schrotrauschen (shot-noise) des Detektors begrenzt. Für kleine Modulationsindizes ergibt sich

$$\left[ \frac{(\alpha_{-1} - \alpha_{+1})_{\max} cl}{2} \right]_{\min} = 2 \left[ \eta M^2 \left( \frac{P_0}{h\nu_c} \right) \tau \right]^{-1/2}. \quad (3.12)$$

Dabei ist  $\eta$  die Quanteneffizienz der Photodiode,  $h$  das Planck'sche Wirkungsquantum,  $\tau = 1/\Delta f_B$  die Zeitauflösung der Nachweiselektronik, mit der Bandbreite  $\Delta f_B$  und  $\nu_c$  die Frequenz der Linienmitte. Die Transformation dieser Gleichung in die auch für höhere Modulationsindizes gültige Form liefert nach Friedrichs [36]

$$(\sigma_{cl})_{\min} = \frac{4}{\Delta f_{\max}} \left[ \eta \left( \frac{P_0}{h\nu_c} \right) \tau \right]^{-1/2} \quad (3.13)$$

Mit Gleichung 3.13 lässt sich die kleinste, messbare Absorption  $A_{\min} = (\sigma_{cl})_{\min}$ , die auf Linienmitte normiert ist, abschätzen.

# Kapitel 4

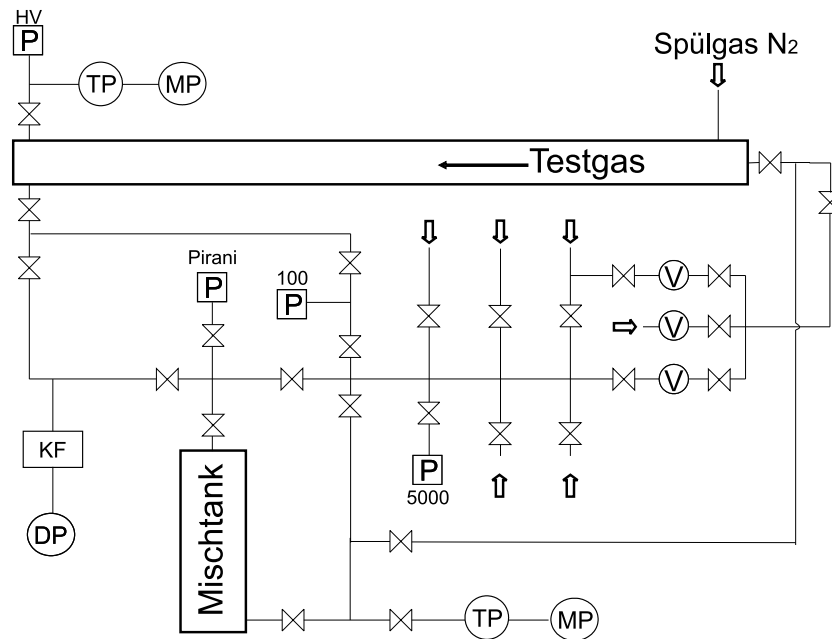
## Experimentelles

### 4.1 Die Stoßwellenapparatur

#### 4.1.1 Stoßwellenrohr

Die in dieser Arbeit aufgebaute Stoßwellenapparatur bestand aus einem Hochdruck- und einem Niederdruckteil mit den Längen 3.65 m und 4.05 m. Berücksichtigt man das Verbindungsstück zwischen den beiden Rohren (170 mm) und den Stoßrohrkopf einschließlich Ventil (260 mm), ergab sich eine Gesamtlänge der Apparatur von etwa 8.35 m. Das metallgedichtete, elektropolierte Niederdruckrohr mit einem Durchmesser von 81 mm und einer Wandstärke von 15 mm ließ sich mit einer Pumpenkombination aus ölfreier Membranvor- und Turbomolekularpumpe (Fa. Pfeiffer, MVP055-3/TMU261) auf Drücke bis zu  $p \approx 10^{-7}$  mbar evakuieren. Die Druckmessung im Hochvakuumbereich erfolgte mit einem Kaltkathoden-Ionisationsmesskreis (Fa. Pfeiffer, IKR 261) welches sich in direkter Nähe zur Turbomolekularpumpe befand. Die Dichtigkeit des Niederdruckrohres betrug etwa  $3 \times 10^{-6}$  mbar l s<sup>-1</sup>.

Der Kopf des Stoßrohres konnte über eine Rohrleitung, die an ein Gasmischsystem führte, zusätzlich evakuiert werden. Zur schnellen Vorevakuierung des Stoßrohres und des Mischsystems war eine Drehschieberpumpe über eine ständig mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kühlfalle an die Apparatur angeschlossen. Zum Entfernen von Aluminiumsplintern, die beim Bersten der Membran entstanden, diente gasförmiger Stickstoff, der über ein Ventil am Stoßrohrkopf mit einem Druck von bis zu 20 bar in



**Abb. 4.1:** Fließschema des Mischsystems. P: Druckmesskopf; V: Flowcontroller; MP: Membranvorpumpe; DP: Drehschieberpumpe; TP: Turbomolekularpumpe; KF: Kühlfalle.

das Niederdruckrohr eingeblasen werden konnte. Das Niederdruckrohr war weiterhin mit vier schnellen Piezodrucksensoren der Fa. Kistler ausgestattet, mit deren Hilfe sich die Geschwindigkeit und Dämpfung der einfallenden Stoßwellen messen ließen. Die Signale der Drucksensoren wurden mit Hilfe von Ladungsverstärkern (Fa. Kistler, Typ: 5001, 5007, 5007y15) in Spannungssignale umgewandelt, die mit einer in einen PC integrierten Messkarte (Fa. Measurement Computing, PCI-DAS4020/12, 12 Bit, 20 MHz) aufgezeichnet wurden. Die Messkarte wurde mit einer in LabVIEW selbst programmierten Oszilloskopsoftware angesteuert. Für spektroskopische Nachweisverfahren waren vier Fenster (Durchmesser von 6 oder 8 mm) bündig in den Stoßrohrkopf eingelassen, die zusammen mit dem letzten Drucksensor in einer Ebene lagen. Der Abstand der Messebene von der Endplatte betrug 19 mm, er konnte allerdings durch Umbau auf 60 mm erhöht werden, um längere Messzeiten hinter der einfallenden Stoßwelle zu realisieren.

Die zwischen Hochdruck- und Niederdruckteil eingespannte Aluminiummembran war wahlweise 50, 75 oder 100  $\mu\text{m}$  dick, es ergaben sich typische Drücke im Bereich von  $0.75 \text{ bar} \leq p \leq 3.5 \text{ bar}$  und Temperaturen im Bereich von  $750 \text{ K} \leq T \leq 3500 \text{ K}$

hinter der reflektierten Welle. Als Treibgas wurde überwiegend Wasserstoff oder ein Gemisch aus Wasserstoff und Stickstoff eingesetzt.

## 4.1.2 Gasmischungen

### 4.1.2.1 Mischsystem

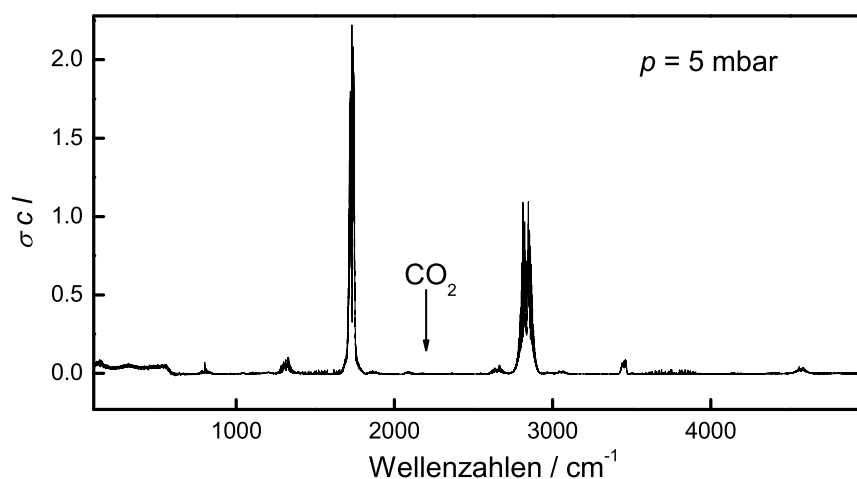
Abbildung 4.1 zeigt schematisch den Aufbau des an das Stoßrohr angeschlossenen Mischsystems. Die Herstellung der Reaktionsmischungen erfolgte nach dem Partialdruckverfahren in einem Edeltank mit einem Volumen von ca. 24 Liter. Das gesamte Mischsystem ließ sich mit Hilfe einer Kombination aus Membran- und Turbomolekularpumpe (Fa. Pfeiffer, MVP 015-2/TMH071-P) ölfrei auf Drücke  $p < 10^{-6}$  mbar evakuieren. Zwei Druckmessköpfe (Fa. MKS, 722A53MCE2FA, 622) standen für die Einstellung des Partialdruckes zur Verfügung, ein dritter kombinierter Pirani/Ionisationsmesskopf (Fa. Pfeiffer, PKR 251) diente zur Überprüfung der Dichtigkeit. Über drei Durchflussmesser konnten der hergestellten Mischung nach dem Strömungsmischverfahren noch zusätzliche Gase hinzugefügt werden. Insbesondere konnten reaktive Gasmischungen erst kurz vor dem eigentlichen Experiment definiert zusammengemischt werden. Wahlweise ließ sich die Strömungsmischung auf diese Weise auch mit Argon verdünnen. Das Testgas wurde am Stoßrohrkopf eingelassen, strömte durch das Niederdruckrohr Richtung Membran und wurde dort wieder abgepumpt. Durch diesen Aufbau war es möglich, durch mehrminütiges Strömen der Reaktionsmischung durch das Stoßrohr Adsorptionseffekte (z.B. die Adsorption von Ammoniak an Edelstahl), die bei niedrig konzentrierten Gasmischungen einen großen Einfluss auf die Zusammensetzung der Gasmischung haben können, zu minimieren.

### 4.1.2.2 Reagenzien

Die in den Experimenten eingesetzten Reagenzien wurden größtenteils käuflich erworben und in der vom Hersteller angegebenen Reinheit eingesetzt (Tabelle 4.1). Das in den Experimenten verwendete monomere Glyoxal wurde aus dem trimeren Glyoxal selbst hergestellt. Dazu wurde das trimere Dihydrat  $(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mit Phosphorpentoxid bei einer Temperatur von  $T = 155^\circ \text{C}$  im Vakuum dehy-

**Tabelle 4.1:** Reinheit der verwendeten Substanzen.

Substanz	Reinheit in %	Hersteller
Ar	99.999	Messer Griesheim
H <sub>2</sub>	99.993	Air Liquide
NH <sub>3</sub>	≈99.99	Aldrich
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	≈98	J.T. Baker Chemicals B.V.
O <sub>2</sub>	99.995	Messer Griesheim
N <sub>2</sub>	99.99	Messer Griesheim

**Abb. 4.2:** FTIR-Spektrum von Glyoxal. Küvettenlänge  $l = 21$  cm.

dratisiert. Die entstehenden gasförmigen Produkte wurden zur Reinigung zunächst durch eine Eiswasser-Falle geleitet und dann in einer auf  $-70^\circ$  C gekühlten Kühlfalle resublimiert. Die erhaltenen gelben Kristalle wurden mittels FTIR (Küvettenlänge  $l = 21$  cm) auf ihre Reinheit überprüft (Abbildung 4.2). Dabei konnte insbesondere die Abwesenheit von Kohlendioxid, welches durch den thermischen Zerfall von Glyoxal nach der Reaktion,  $(\text{CHO})_2 \xrightarrow{\Delta} \text{C} + \text{CO}_2 + \text{H}_2$  gebildet werden kann, aufgrund der fehlenden Absorption bei  $\approx 2200 \text{ cm}^{-1}$  gezeigt werden.

### 4.1.3 Photolyse

Zur Photolyse der Reaktionsmischungen wurde mit Hilfe zweier dichroitischer Spiegel der Photolysestrahl kollinear mit dem Nachweislaser überlagert. Bei Zimmertemperatur fand die Photolyse entweder in einer 45 cm langen Durchflusszelle aus Glas mit Quarzfenstern oder alternativ direkt im Stoßrohr, welches dann als quasi-statische Zelle wirkte, statt. Dabei wurde ein Excimer-Laser (Fa. Lambda-Physik, EMG100) mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 193$  nm benutzt, um die HCO-Radikale und H-Atome zu produzieren. Durchschnittliche Energieflüsse von 10 und 60 mJ cm<sup>-2</sup>Puls<sup>-1</sup> wurden in der Durchflusszelle bzw. im Stoßrohr erreicht, wie aus der Photolysefläche, der Transmission der Fenster und der absoluten Pulsenergie, die mit einem pyroelektrischen Pulsenergie-Messgerät (Coherent LM-P10) gemessen wurde, abgeschätzt werden konnte. Für die Stoßwellenexperimente wurde der Photolyse-Strahl mit einer Linse ( $f = 1$  m) fokussiert, die in einem Abstand von 55 cm vor dem Stoßrohr positioniert war. Aufgrund der Fokussierung erhöhte sich die Leistungsdichte des Excimer-Strahls kontinuierlich beim Durchgang durch das Stoßrohr um ca. 30%. Der Anstieg des Energieflusses wurde jedoch effektiv durch die starke Abschwächung des Laserstrahls aufgrund der Absorption durch das Glyoxal ausgeglichen. Eine Abschätzung, basierend auf einem Photolyse-Modell von Davidson et al. [50] zeigte, dass unter typischen Bedingungen mit 1% Glyoxal ( $\sigma_{193 \text{ nm}} \approx 4.8 \times 10^{-19}$  cm<sup>2</sup>/Molekül) bei  $T = 1000$  K und  $p = 1$  bar der Photolysestrahl um 25% abgeschwächt wurde. Insgesamt konnte daher eine über das Stoßrohr gleichförmige durchschnittliche Verteilung der H-Atome und HCO-Radikal-Konzentrationen angenommen werden. Um Diffusionseffekte auszuschließen, wurde weiterhin darauf geachtet, dass das Photolysevolumen groß im Vergleich zum Detektionsvolumen war. Anhand eines Simulationsprogrammes, mit dem neben der numerischen Behandlung kleiner Reaktionssysteme auch Diffusions- und Strömungsvorgänge 1-dimensional berechnet werden konnten, wurde zudem gezeigt, dass die nach der Grenzschichttheorie (siehe Kapitel ref:validierungsexperimente) verbleibende Geschwindigkeit des Gases (hinter der reflektierten Stoßwelle) zu gering war, um in dem Beobachtungszeitraum ( $< 200$   $\mu$ s) einen Einfluss auf die erhaltenen Konzentrations-Zeit-Profile zu haben. Der benötigte druck- und temperaturabhängige Diffusionskoeffizient für HCO in Argon wurde dabei empirisch nach



Fuller et al. [51–53] berechnet.

## 4.2 Nachweissysteme

### 4.2.1 Das FM-Spektrometer

Der Nachweis der Radikale  $\text{NH}_2$  und  $\text{HCO}$  erfolgt mittels FM-Spektroskopie. Abbildung 4.3 zeigt den schematischen Aufbau des Spektrometers. Mittels eines diodengepumpten *cw*-Festkörper Lasers (Fa. Coherent, Verdi V10) wurde ein Ring-Farbstofflaser (Fa. Coherent, 899-21), der mit dem Farbstoff Rhodamin 6G betrieben wurde, gepumpt. Die Wellenlänge des auf diese Weise erzeugten Laserlichts wurde interferometrisch (Wavemeter der Fa. Metrolux, WL 200) auf etwa  $6 \times 10^{-4}$  nm genau bestimmt. Dabei wurden die ermittelten Wellenlängen durch Vergleich mit dem Spektrum einer Iodzelle [54] verifiziert. Das schmalbandige Laserlicht durchtrat einen Polarisator (Fa. New Focus Inc., Modell 5524) und anschließend einen elektrooptischen Modulator (Fa. New Focus Inc., Modell 4421), der durch einen Teil der Ausgangsleistung eines Frequenzgenerators (Local Oscillator, Fa. Marconi Instruments, Typ 2023) resonant mit der Frequenz von  $\nu = 1$  GHz betrieben wurde. Dazu wurde die Ausgangsleistung des Frequenzgenerators (1.9 dB) mit einem Richtungskoppler (Fa. Mini Circuits, ZFDC-10-5) aufgeteilt und der für den Betrieb des Modulators verwendete Teil um etwa 38 dB nachverstärkt (Fa. Hughes, 10 W Series). Durch Einbau zusätzlicher Abschwächer (Fa. Mini Circuit) konnte die Leistung und damit der erreichbare Modulationsindex variiert werden. Es ergab sich ein maximaler Modulationsindex von  $M = 1.66$ . Das auf diese Weise modulierte Laserlicht durchtrat einen weiteren Polarisator, der zur optimalen Phasen Anpassung für die Demodulation des erhaltenen Messsignals benötigt wurde. Dabei wurde ausgenutzt, dass der elektrooptische Modulator als Amplitudenmodulator wirkt, sobald er zwischen zwei gekreuzten Polarisatoren betrieben wird [55]. Diese Amplitudenmodulation führt zu einem künstlichen FM-Signal, welches sich in Phase mit dem reinen Dispersionssignal befindet. Eine Minimierung des Signals durch die Variation des Demodulationsphasenwinkels ermöglicht somit eine zuverlässige Anpassung der Phase auf reine Absorption.

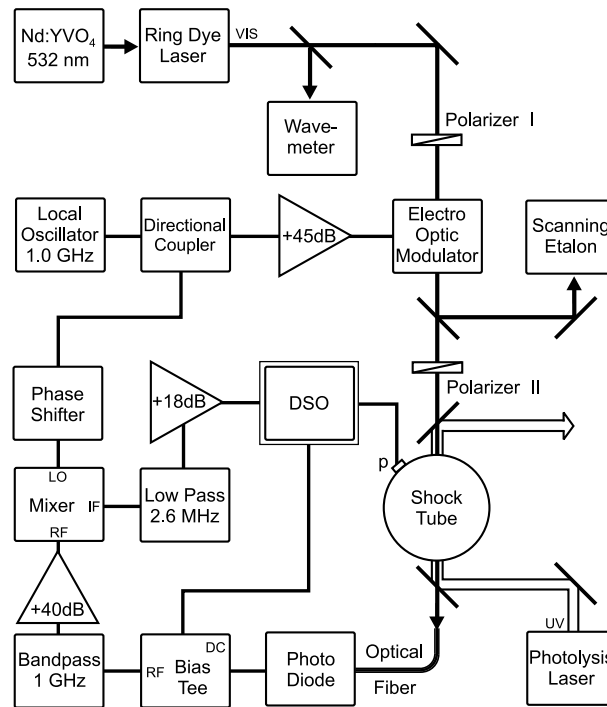


Abb. 4.3: Blockscha des FM-Spektrometers

Zur exakten Bestimmung des Modulationsindex wurde ein Teil des Laserstrahls ausgekoppelt und in einen Fabry-Perot-Spektralanalysator (Fa. Coherent, Typ SM 240-1, Finesse  $> 200$ ) geleitet. Zur Kontrolle des Modulationsindex wurde das Frequenzspektrum des modulierten Laserlichtes ständig auf einem Oszilloskop überwacht. Das Laserlicht wurde mit Hilfe einer Linse (BK7) der Brennweite ( $f^+ = 300$  mm) durch das Stoßrohr direkt in eine optische Faser (Fa. Laser Components, HCP1000) fokussiert. Das am Ende des Lichtwellenleiters austretende Licht wurde danach mit Hilfe einer sphärischen Linse ( $f = 25$  mm) auf eine schnelle Photodiode (Fa. Hamamatsu, S5973-02) refokussiert. Das auf diese Weise erhaltene Signal der Photodiode enthielt neben dem zur Intensität des Laserlichtes proportionalen *dc*-Anteil auch einen überlagerten *ac*-Anteil, sobald eine Seitenbande des modulierten Lichtes abgeschwächt wurde. Diese beiden Signalkomponenten wurden mittels eines Bias Tee (Fa. Mini Circuits, Typ ZFBT 4R2G) getrennt und die *dc*-Komponente des Signals ohne weitere Nachverstärkung auf einem digitalen Oszilloskop (Fa. Hameg, HM 507, 50 MHz, 8 Bit) dargestellt. Die *ac*-Komponente hingegen wurde zunächst mit einem durchstimmbaren Bandpass (Fa. Trilithic, 5 Sektionen, 750 – 1000 MHz, 5% Bandweite)

bei 1 GHz gefiltert, um 40 dB nachverstärkt (ZHL 0812 HLN) und anschließend auf den RF-Eingang eines Frequenzmischers (Fa. Mini Circuit, 5542 ZFM-2000) gegeben. Demoduliert wurde die  $ac$ -Komponente dadurch, dass auf dem LO-Eingang des Mischers ein Teil des Signal des Frequenzgenerators gegeben wurde, dessen Phase zuvor durch einen variablen Phasenschieber angepasst werden konnte. Das erhaltene Signal am Ausgang des Frequenzmischers wird mit 2.5 MHz tiefpassgefiltert (Fa. Mini Circuit, SLP-2.5), um 18 dB nachverstärkt (Fa. Ortec, Wideband Amplifier) und anschließend zusammen mit der  $ac$ -Komponente im digitalen Oszilloskop gespeichert. Zur Datenauswertung konnten die Messungen mittels eines digitalen Filters nachbearbeitet werden.

### 4.2.2 UV/VIS-Nachweis

Neben dem FM-Spektrometer wurde speziell für den spektroskopischen Nachweis im UV/VIS-Bereich eine 250 W Hochdruckquecksilber-Lampe betrieben. Das divergente Licht der Lampe wurde zunächst gefiltert (WG345, Transmission für  $\lambda \geq 345$  nm) und mit Hilfe einer Linse der Brennweite  $f = 150$  mm durch das Stoßrohr fokussiert. Die Strahlbreite der Lampe wurde jeweils bei Ein- und Austritt aus dem Stoßrohr mit Hilfe zweier Spalte auf ca. 1.5 mm begrenzt, um eine für das Experiment notwendige hohe zeitliche Auflösung von etwa  $3 \mu\text{s}$  zu gewährleisten. Anschließend wurde das Licht mit einer weiteren Linse ( $f = 50$  mm) auf den Eintrittsspalt eines Monochromators (Fa. Acton Research Corporation, VM 502) fokussiert und mit einem Sekundärelektronenvervielfacher (SEV, Fa. SMT, MEA30FV6DA), der mit einer Spannung von  $U \approx 243$  mV betrieben wurde, nachverstärkt und auf dem Digitaloszilloskop dargestellt. Die Spaltbreiten des Monochromators wurden so angepasst, dass sich eine gute Trennleistung bei gleichzeitig genügend hoher Intensität ergab. Zur Überprüfung der Trennleistung diente das schmalbandige Licht eines Festkörperlaser bei  $\lambda = 532$  nm ( $\Delta\lambda < 4.7 \times 10^{-6}$  nm), welches stark abgeschwächt in den Strahlengang eingekoppelt wurde. Es ergab sich ein Signal-zu-Rausch-Verhältnis von  $S/N = 100$ , so dass kleinste Absorptionen von  $A_{\min} \approx 1\%$  nachgewiesen werden konnten.

## 4.3 Quantitativer Molekülnachweis

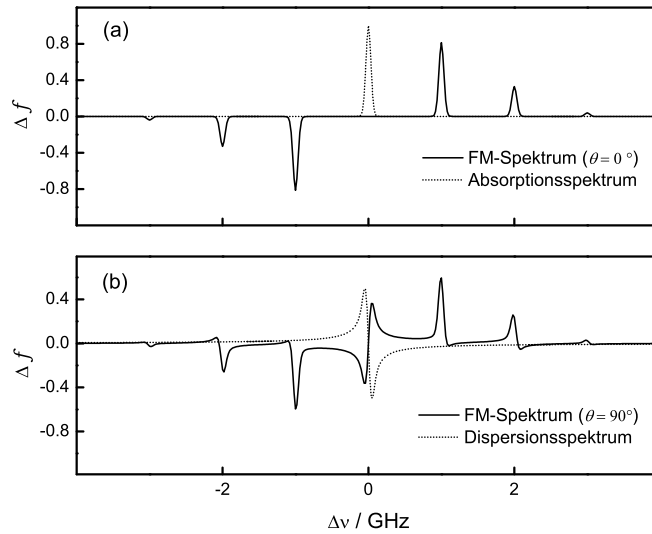
Wie man anhand der Gleichungen 3.10 und 3.11 erkennen kann, ist ein quantitativer Nachweis mit Hilfe der FM-Spektroskopie nur möglich, wenn der FM-Faktor  $\Delta f$ , der Absorptionskoeffizient  $\alpha_c$  und Verstärkungsfaktor  $G$  bekannt sind. Der FM-Faktor  $\Delta f$  kann mit Hilfe der Beziehungen aus Abschnitt 3.2 und der Kenntnis des Absorptionsspektrums berechnet und für das vollständige Absorptionsprofil numerisch simuliert werden. Das quantitative Absorptionsspektrum hingegen muss in Voruntersuchungen experimentell bestimmt oder mit Hilfe spektroskopischer Modelle berechnet werden. Zur vollständigen Charakterisierung des FM-Spektrometers ist jedoch auch die Bestimmung des Verstärkungsfaktors  $G$  unerlässlich.

### 4.3.1 Kalibrierung des Verstärkungsfaktors

Im Rahmen dieser Arbeit wurden vier verschiedene Methoden zur Bestimmung des Verstärkungsfaktors verwendet, die konsistent einen Wert von  $G = 240 \pm 10$  ( $2\sigma$ -Fehler des Mittelwertes) ergaben. Im Folgenden werden die Methoden detailliert vorgestellt.

#### 4.3.1.1 Scanning-Etalon-Methode

Eine Methode zur Bestimmung der Linienform nach Bjorklund [37] und Votsmeier [45] ist der Einsatz eines Fabry-Perot Spektrumanalysators im reflektiven Modus. Das Etalon wird dabei direkt in den Strahlengang integriert, wobei der Laserstrahl mit einem kleinem Winkel in das Etalon eingekoppelt wird. Dadurch gelingt es, das reflektierte Licht gut von dem einfallenden Licht zu trennen. Der reflektierte Anteil wird anschließend auf eine Photodiode fokussiert. Im Falle der Resonanz, wird das aus dem Etalon austretende Licht geschwächt, da ein Teil des Lichtes transmittiert wird. Das Etalon wirkt somit wie ein extrem schmalbandiger Absorber. Bei insgesamt nicht zu hohen Transmissionen des Etalons liefert das Durchstimmen der Resonanzfrequenz des Etalons dann direkt das Linienprofil der Absorption ( $dc$ -Signal) und das dazugehörige FM-Spektrum ( $ac$ -Signal). Dabei wird die beobachtete Linienbreite im Wesentlichen durch die optische Finesse des verwendeten Etalons bestimmt.

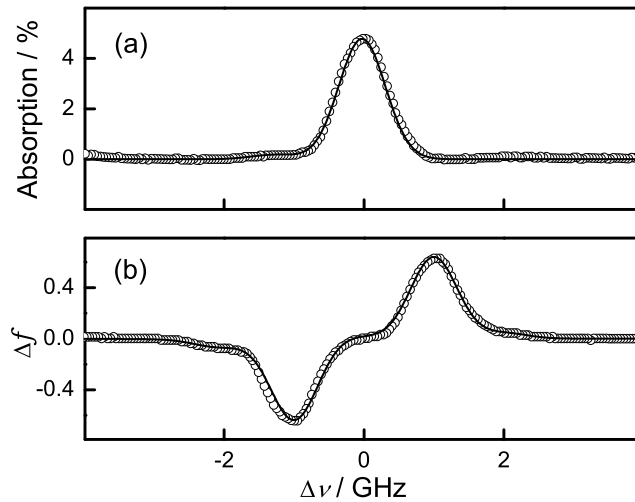


**Abb. 4.4:** Simuliertes FM-Spektren bei einem Modulationsindex von  $M = 1.66$  und einer Modulationsfrequenz von  $\omega_m = 1$  GHz. (a) Reine Absorption,  $\theta = 0^\circ$ ; die gestrichelte Kurve kennzeichnet das zugrunde gelegte Absorptionsprofil; (b) Reine Dispersion,  $\theta = 90^\circ$ , die gestrichelte Kurve kennzeichnet das zugrunde gelegte Dispersionsprofil.

Die zur Berechnung des Verstärkungsfaktors benötigte Absorption  $A$  wird zweckmäßigerweise aus dem  $dc$ -Signal der Photodiode bestimmt. Dabei muss beachtet werden, dass sich die gemessene Gesamtintensität auf alle erzeugten Seitenbanden aufteilt und somit die effektive Intensität  $I_0$ , die zur Berechnung der Absorption der Zentralfrequenz benötigt wird, entsprechend niedriger ist. Der Verstärkungsfaktor kann schließlich mit Hilfe der Gleichung

$$G = \frac{2 \cdot I_{FM}}{A \cdot I_0 \cdot \Delta f} \quad (4.1)$$

berechnet werden. Die erhaltenen FM-Spektren sind, je nach eingestelltem Demodulationsphasenwinkel  $\theta$ , unterschiedlich und ergeben sich entweder als reines Absorptionsspektrum ( $\theta = 0^\circ$ ), reines Dispersionspektrum ( $\theta = 90^\circ$ ) oder einer gewichteten Mischung aus Absorptions- und Dispersionsprofil. Da die FM-Faktoren  $\Delta f$  dabei entsprechend unterschiedlich sind, ist die genaue Kenntnis des Demodulationsphasenwinkels unerlässlich. Mit Hilfe der Scanning-Etalon-Methode ist es leicht möglich, die FM-Spektren bei unterschiedlichen Phasenwinkeln aufzunehmen und gegebenenfalls anzupassen. Abbildung 4.4a entspricht einem Spektrum mit  $\theta = 0^\circ$ ,



**Abb. 4.5:** Bestimmung des Verstärkungsfaktors mit einer Iodzelle. Offene Symbole kennzeichnen die experimentellen Daten, die durchgezogenen Kurven entsprechen den korrespondierenden Simulationen. (a) Absorptionsprofil; (b) FM-Profil.

für Abbildung 4.4b gilt  $\theta = 90^\circ$ . Gerade bei hohen Modulationsindizes, bei denen die Spektren durch die intensiveren Seitenbänder komplizierter werden, ist es mit dieser Methode also immer noch leicht möglich, die Phase visuell anzupassen.

Nachteilig ist hingegen, dass die Transmission durch das Etalon bis ca. 10% betragen kann und die für die Beschreibung des FM-Signals notwendige Näherung der kleinen Absorption nur bedingt erfüllt ist. Der Verstärkungsfaktor, der mit Hilfe dieser Methode ermittelt wurde, lag bei  $G = 238 \pm 11$ .

#### 4.3.1.2 Iodzelle

Eine einfache Methode zur Bestimmung des Verstärkungsfaktors  $G$  ist die Integration einer Iodzelle in den Strahlengang des Nachweislasers. Zunächst wird der Nachweislaser im unmodulierten Zustand über bekannte Absorptionslinien des Iods durchgestimmt. Das auf diese Weise erhaltene Absorptionsprofil wird gespeichert und durch einen angemessenen Anpassung simuliert. Es bildet somit die Grundlage für die FM-Simulation. Im nächsten Schritt wird das FM-Spektrum der gleichen

Iod-Linien vermessen, so dass dann im Falle kleiner Absorptionen analog zur vorherigen Methode der Verstärkungsfaktor bestimmt werden kann. Abbildung 4.5 zeigt ein experimentelles Absorptions- und FM-Profil sowie die dazugehörigen Spektren-Simulationen.

Bei der Anwendung dieser Methode hat es sich als wichtig erwiesen, die Laserintensität gering zu halten, um eine Sättigung des spektralen Übergangs zu vermeiden. Nachteilig wirkt sich aus, dass Iod eine hohe Anzahl von eng benachbarten Absorptionslinien aufweist. Dadurch werden die bei hohen Modulationsindizes gemessenen FM-Spektren sehr kompliziert. Insgesamt bringen moderate Modulationsindizes von  $M = 0.2 - 1.0$  die besten Ergebnisse. Die Phasenanpassung erfolgt wie bei der vorherigen Methode durch den direkten visuellen Vergleich der simulierten mit den gemessenen Spektren. Die auf diese Weise ermittelten Verstärkungsfaktoren wiesen eine geringe Streuung auf und ergaben  $G = 245 \pm 1$ .

#### 4.3.1.3 Photolyse von $\text{NH}_3$ bei Zimmertemperatur

Als eine weitere Methode zur Bestimmung des Verstärkungsfaktors wurde  $\text{NH}_2$  nachgewiesen, das durch Photolyse von  $\text{NH}_3$  bei  $\lambda = 193$  nm in einer Durchflusszelle erzeugt wurde. Dabei wurde gleichzeitig die Absorptionslinie des  $\text{NH}_2$ -Radikals bei  $\lambda = 597.377$  nm und einem Druck von  $p = 200$  mbar mittels FM-Spektroskopie und einfacher Absorptionsspektroskopie nachgewiesen. Da das Absorptionsprofil der  $\text{NH}_2$ -Rotationslinie aus der Literatur [56, 57] und der in dieser Arbeit durchgeführten Voruntersuchungen (Kapitel 4.3.2) sehr genau bekannt ist, konnte das FM-Profil simuliert und der FM-Faktor  $\Delta f$  für die entsprechende Wellenlänge und Modulationsindex bestimmt werden. Diese Methode ergab einen Verstärkungsfaktor von  $G = 240 \pm 38$ .

#### 4.3.1.4 FM-Elektronik

Der Verstärkungsfaktor kann prinzipiell berechnet werden, wenn die Verluste sämtlicher elektronischen Bauteile bekannt sind. In einer Voruntersuchung wurden die realen Verstärkungen der eingesetzten Verstärker und die realen Verluste der eingesetzten elektronischen Bauteile bestimmt. Dazu wurde mit einem zweiten Frequenz-

**Tabelle 4.2:** Charakterisierung der FM-Elektronik

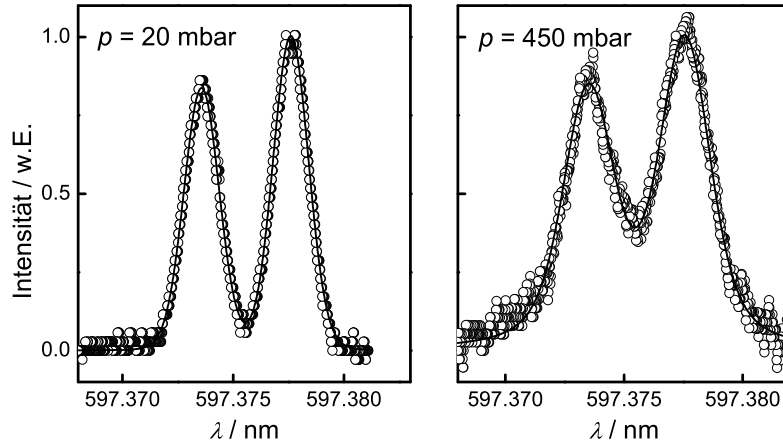
Nr.	Typ	Modell	Verstärkung in dB
1	Frequenzmischer I	5542-ZFM-2000	-5.96
2	Frequenzmischer II	5542-ZFM-2000	-6.15
3	Verstärker	ZHL 0812 HLN (MPI)	+41.28
4	Verstärker	ZHL 0812 HLN (IPC)	+41.18
5	Verstärker	Wideband Amplifier	+17.53
6	Verstärker	ZFL 1000 VH	+21.01
7	Verstärker	ZFL 2000	+22.85
8	Verstärker	Hughes 10 W Series	+38.29
9	BIAS-T	ZFBT-4R2G	-0.52
10	Bidirectional- Coupler	ZFDC-10-5 Coupled Line Main Line	-10.48 -1.42

generators ein Signal mit der Frequenz  $\nu = 1.001$  GHz und definierter Amplitude auf das zu untersuchende Bauteil gegeben und mit Hilfe eines Frequenzmischers, dessen typische Abschwächung zuvor bestimmt wurde, demoduliert und die Differenzfrequenz mittels eines Oszilloskops dargestellt. Aus der gemessenen Amplitude ist die Berechnung der tatsächlichen Verstärkung oder Abschwächung der jeweiligen elektronischen Komponente möglich. Die Verluste des gesamten Spektrometers ergeben sich dann einfach aus dem Produkt der Verstärkung oder Abschwächung der benutzten Bauteile. In Tabelle 4.2 sind die ermittelten realen Abschwächungen und Verstärkungen dargestellt.

Noch einfacher ist es, anstelle der Abschwächung der einzelnen Komponenten die Verstärkung des gesamten Spektrometers (ohne Photodiode) zu bestimmen. Dazu kann, wiederum mit Hilfe eines zweiten Frequenzgenerators, ein Signal auf das Bias-Tee gegeben werden. Die letztlich erhaltene Spannung hinter dem Frequenzmischer gibt dann die reale Verstärkung des Aufbaus wieder.

Problematisch bei diesen beiden Methoden ist, dass die Quanteneffizienz und Hochfrequenzempfindlichkeit der Photodiode selbst nicht berücksichtigt werden kann. Diese lassen sich dann nur aufgrund der technischen Datenblätter abschätzen. Ins-



**Abb. 4.6:**

Schmalbandige Laserabsorptionsmessung des  $\tilde{A}^2A_1 \leftarrow \tilde{X}^2B_1 (090 \leftarrow 000) \Sigma^P Q_{1,N}7$  Übergangs von  $\text{NH}_2$  bei 20 mbar und 450 mbar. Den durchgezogenen Kurven entsprechen die korrespondierenden Voigt-Profile.

gesamt ergab das Verfahren eine Verstärkung der FM-Elektronik von  $G = 354$ , und der Photodiode von  $G_{\text{Diode}} = 0.7$ , so dass sich eine Gesamtverstärkung von  $G = 248$  ergab, die im Rahmen der Fehlergrenzen sehr gut mit den Werten der vorherigen Methoden übereinstimmte.

### 4.3.2 $\text{NH}_2$ -Nachweis

Das  $\text{NH}_2$ -Radikal wurde hinter der reflektierten Stoßwelle durch den thermischen Zerfall von Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) oder Methylamin ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ) erhalten und bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 597.375$  nm auf dem sich überlappenden Dublett des  $\tilde{A}^2A_1 \leftarrow \tilde{X}^2B_1 (090 \leftarrow 000) \Sigma^P Q_{1,N}7$  Übergangs nachgewiesen.

Die mit Hilfe der Gleichung 3.13 abgeschätzte Nachweisgrenze für das  $\text{NH}_2$ -Radikal bei  $T \approx 1500$  K und  $p = 1500$  mbar liegt bei  $A_{\text{min}} = 3.4 \times 10^{-5}$  (entsprechend  $2.3 \times 10^{12}$  Moleküle/ $\text{cm}^3$ ). Für diese Abschätzung wurden ein maximaler FM-Faktor von  $\Delta f = 0.83$  bei  $M = 1.66$  eine Laserleistung von  $P = 7.5$  mW, eine zeitliche Auflösung von 1 MHz, eine Quanteneffizienz der in dieser Arbeit benutzten Photodiode von  $\eta = 0.88$  und ein Absorptionsquerschnitt von  $\sigma = 10.85 \times 10^5$   $\text{cm}^2/\text{mol}$

angenommen. Die in dieser Arbeit erreichte Nachweisgrenze lag bei vergleichbaren Bedingungen nur etwa 30% höher.

#### 4.3.2.1 Linienprofil

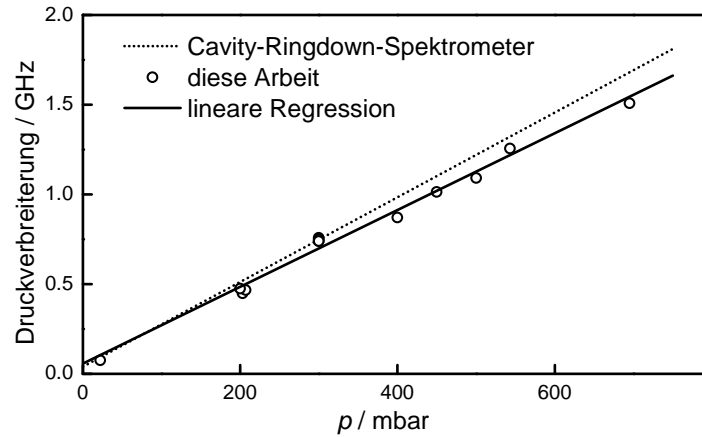
Zur Bestimmung des Druckverbreiterungskoeffizienten wurde das  $\text{NH}_2$ -Radikal bei Zimmertemperatur in einer Durchflusszelle durch Photolyse von Ammoniak bei  $\lambda = 193$  nm mittels Differenzlaserabsorption bei unterschiedlichen Drücken ( $22 \text{ mbar} \leq p \leq 695 \text{ mbar}$ ) und einer Konzentration von 650 ppm nachgewiesen. Dazu wurde der Laser über 15 GHz durchgestimmt und das erhaltene Absorptionssignal in einem Boxcarintegrator aufsummiert und als Spannungswert auf ein synchronisiertes Oszilloskop gegeben. Die erhaltenen Linienprofile wurden anschließend mit einem Voigt-Profil [58,59] (Faltung aus Lorentz- und Gaußprofil) angepasst. Abbildung 4.6 zeigt zwei der insgesamt 13 auf diese Weise erhaltenen Absorptionsspektren. Durch lineare Regression der in Abbildung 4.7 gezeigten Messwerte ergab sich ein Druckverbreiterungskoeffizient von

$$\Delta\nu_p = (2.14 \pm 0.14) \text{ GHz/bar}, \quad (4.2)$$

wobei die Fehlergrenzen den  $2\sigma$  Fehler der linearen Regression repräsentieren. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit zeitgleich in der Arbeitsgruppe durchgeführten Experimenten an einer Cavity-Ringdown Apparatur zur Validierung des eSKaR Modells [56], die einen Druckverbreiterungskoeffizienten von

$$\Delta\nu_p = (2.39 \pm 0.25) \text{ GHz/bar} \quad (4.3)$$

ergaben (gestrichelte Linien in Abbildung 4.7). wobei die Fehlergrenzen durch den  $2\sigma$  Fehler der gewichteten linearen Regression zustande kommen. Die auf diese Weise gemessenen Druckverbreiterungskoeffizienten des  $\text{NH}_2$  in Argon können mit Werten, die von Kohse-Höinghaus et al [57]. im Temperaturbereich von 1800 – 2400 K bei Drücken von 1, 2 und 4 atm erhalten wurden, verglichen werden.  $\text{NH}_2$  wurde bei diesen Stoßwellenmessungen entweder durch Photolyse oder durch thermischen Zerfall aus  $\text{NH}_3$  in Argon erzeugt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.8 zusammen mit der Messung aus dieser Arbeit und den oben erwähnten Cavity-Ringdown-Messungen [56] als Funktion der Temperatur dargestellt. Kohse-Höinghaus et al.

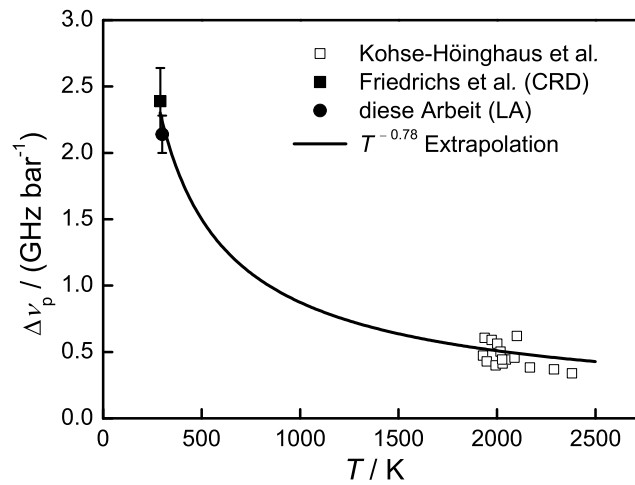


**Abb. 4.7:** Bestimmung der Druckverbreiterung mittels Cavity-Ringdown-Spektroskopie [56] und schmalbandiger Laserabsorption.

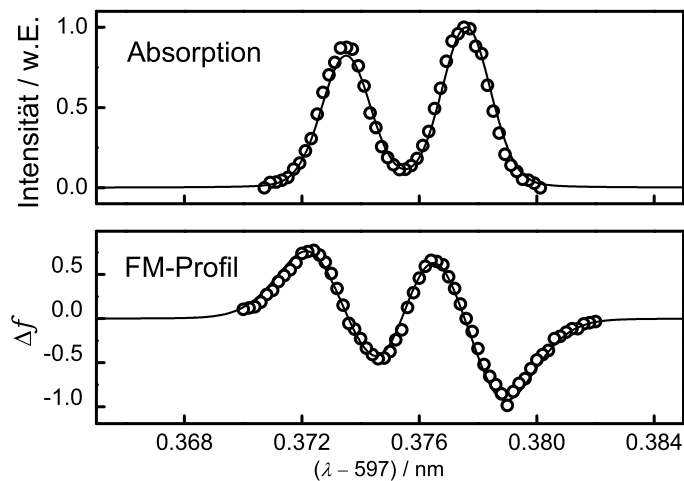
gaben einen durchschnittlichen Wert von  $\Delta\nu_p = 0.518$  GHz/bar bei 2000 K an. Eine theoretische Betrachtung der Druckverbreiterung für die Annahme inelastischer harter Stöße lässt eine Temperaturabhängigkeit von  $\Delta\nu_p$  proportional zu  $T^{-0.5}$  erwarten [58, 59]. Für ein reales Gas, bei dem der Stoßquerschnitt jedoch typischerweise zu hohen Temperaturen abnimmt, kann im Endeffekt ein größerer Exponent erwartet werden. Der folgende Ausdruck (Gleichung 4.4) mit einem Exponenten von  $-0.78$  gibt sowohl die Zimmertemperatur- als auch Hochtemperaturdaten des Druckverbreiterungskoeffizienten gut wieder:

$$\Delta\nu_p = \Delta\nu_p^\circ \times (T/295 \text{ K})^{-0.78}. \quad (4.4)$$

Hierbei ist  $\Delta\nu_p^\circ = 2.27$  GHz/bar der Mittelwert, der aus den Cavity-Ringdown [56]- und den schmalbandigen Laserabsorptions-Experimenten erhalten wurde. Für hohe Temperaturen ergibt sich für die nachgewiesene Doppellinie neben der Druckverbreiterung auch eine Dopplerbreite, welche proportional zu  $T^{0.5}$  ist. Die Faltung dieser beiden Verbreiterungsprozesse ergibt ein Voigt-Profil, welches bei typischen Temperaturen um 1500 K hauptsächlich durch die Dopplerverbreiterung so stark verbreitert ist, dass die Doppellinie nicht mehr aufgelöst werden kann. Die zugehörigen FM-Spektren vereinfachen sich dann entsprechend. Abbildung 4.9 zeigt das Absorptionsspektrum und das zugehörige FM-Profil bei Zimmertemperatur.



**Abb. 4.8:** Druckverbreiterungskoeffizient  $\Delta\nu_p$  von  $\text{NH}_2$  in Argon. (■) Daten bei Zimmertemperatur von Friedrichs et al. [56] (Cavity-Ringdown-Spektrometer); (●) schmalbandige Laserabsorption (LA); (□) Hochtemperaturdaten von Kohse-Höinghaus et al.; (—) Temperaturabhängige Anpassung.



**Abb. 4.9:** Absorptionsprofil und FM-Profil der  $\text{NH}_2$  Doppellinie ( $\lambda = 597.375 \text{ nm}$ ) bei Zimmertemperatur, einem Druck von  $p = 80 \text{ mbar}$  und einem Modulationsindex  $M = 1.44$ . Die durchgezogenen Linien repräsentieren die dazugehörigen Simulationen.

### 4.3.2.2 Absorptionsquerschnitt

Der für den quantitativen Nachweis notwendige Absorptionsquerschnitts des  $\text{NH}_2$  bei hohen Temperaturen wurde eingehend untersucht [57, 60, 61]. Votsmeier et al. konnten zeigen, dass die Druckabhängigkeit des Absorptionsquerschnitts  $\sigma(p)$  im Temperaturbereich von  $1500 \text{ K} < T < 2500 \text{ K}$  und für Drücke kleiner als 5 atm sehr gut mit folgender linearen Beziehung beschrieben werden kann:

$$\sigma(p) = \sigma(p = 0) \times (1 - 0.06 \text{ atm}^{-1}p)$$

Hier ist  $\sigma(p = 0)$  der temperaturabhängige Absorptionsquerschnitt für  $p \rightarrow 0 \text{ atm}$ . Der angegebene Fehler für die Druckkorrektur wurde mit  $\pm 30\%$  aufgrund der ungenauen Kenntnis des Stoßverbreiterungsparameters [57] relativ groß angegeben. Für den temperaturabhängigen Absorptionsquerschnitt im Temperaturbereich  $1600 \text{ K} < T < 3200 \text{ K}$  gilt mit einem Fehler von  $\pm 10\%$  ferner

$$\sigma(p = 0 \text{ atm}) = \frac{3.953 \times 10^{10}}{T^3} + \frac{7.295 \times 10^5}{T^2} - \frac{1.549 \times 10^3}{T} \quad [\text{atm}^{-1}\text{cm}^{-1}],$$

so dass Gleichung 4.5 für die Abhängigkeit des Absorptionsquerschnitts von Druck und Temperatur verwendet werden kann:

$$\begin{aligned} \sigma(p, T)_{\text{NH}_2} &= \left( \frac{3.953 \times 10^{10}}{T^3} + \frac{7.295 \times 10^5}{T^2} - \frac{1.549 \times 10^3}{T} \right) \\ &\times (1 - 0.06 \text{ atm}^{-1}p) \end{aligned} \quad (4.5)$$

### 4.3.3 Quantitativer HCO-Nachweis

Das HCO-Radikal wurde mittels Photolyse von Glyoxal bei Zimmertemperatur und im Temperaturbereich von  $739 \text{ K} \leq T \leq 1108 \text{ K}$  erzeugt und mittels FM-Spektroskopie im Wellenlängenbereich um  $\lambda = 614.6 \text{ nm}$  nachgewiesen. Die intensive Bande des  $(\tilde{A}^2A'' \leftarrow \tilde{X}^2A')(09^00 \leftarrow 00^10)$ -Übergangs wurde schon in anderen Arbeiten für kinetische Studien verwendet [22, 62–64].

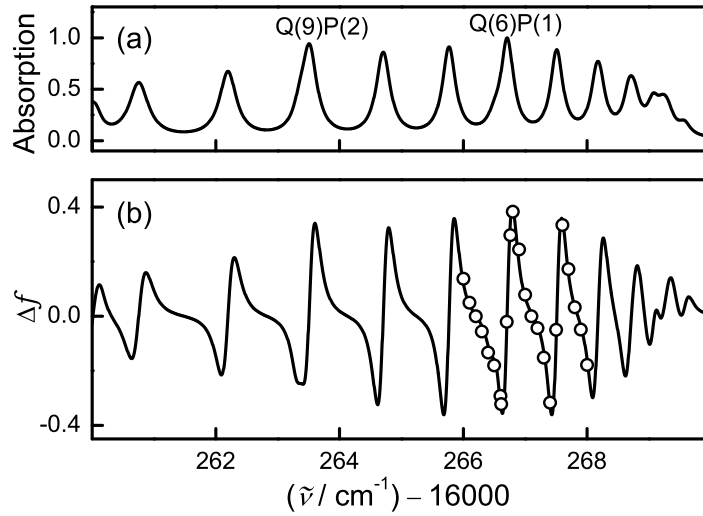
Die mit Hilfe der Gleichung 3.13 abgeschätzte Nachweisgrenze für das HCO-Radikal bei  $T \approx 800 \text{ K}$  und  $p = 900 \text{ mbar}$  liegt bei  $A_{\min} = 1.0 \times 10^{-4}$  (entsprechend  $1.7 \times 10^{13} \text{ Moleküle/cm}^3$ ). Für diese Abschätzung wurden ein maximaler FM-Faktor von  $\Delta f = 0.27$  bei  $M = 1.66$  eine Laserleistung von  $P = 7.5 \text{ mW}$ , eine Zeitauflösung

von 1 MHz, eine Quanteneffizienz der Photodiode von  $\eta = 0.88$  und ein Absorptionsquerschnitt von  $\sigma = 4.35 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{mol}$  angenommen. Die in dieser Arbeit erreichte Nachweisgrenze lag bei vergleichbaren Bedingungen nur etwa 10% höher.

#### 4.3.3.1 Linienprofil

Die Bandenstruktur des  $(\tilde{A}^2A'' \leftarrow \tilde{X}^2A')(09^00 \leftarrow 00^10)$ -Übergangs ist durch eine Renner-Teller-Kopplung mit einem nichtlinearen elektronischen Grund- und einem linearen angeregten Zustand geprägt [65,66]. Abbildung 4.10 zeigt einen Ausschnitt des von Friedrichs et al. [22] berechneten Absorptionsprofils bei Zimmertemperatur. Ebenfalls dargestellt sind das simulierte zugehörige FM-Profil für einen Modulationsindex von  $M = 1.45$  und einige in dieser Arbeit gemessene Punkte. Die Beschreibung des Absorptionsspektrums erfolgte wie in [65,66] beschrieben. Dabei wurde das HCO-Radikal als symmetrischer Kreisel behandelt, die dazugehörigen Hönl-London-Faktoren für einen senkrechten Übergang von Herzberg [67] übernommen und eine Grundzustandsverteilung nach Boltzmann angenommen [22]. Dem Maximum der Rotationslinie Q(6)P(1) bei einer Wellenzahl von  $\tilde{\nu} = 16266.77 \text{ cm}^{-1}$  entspricht ein Maximum im FM-Signal bei  $\tilde{\nu} = 16266.61 \text{ cm}^{-1}$ . Dieses Maximum wurde in dieser Arbeit als bevorzugte Messwellenlänge für den HCO-Nachweis verwendet, wobei beachtet werden musste, dass sich die genaue Lage des Maximums aufgrund der zunehmenden Dopplerbreite zu hohen Temperaturen leicht verschiebt ( $\tilde{\nu} = 16266.63 \text{ cm}^{-1}$  bei  $T = 1000 \text{ K}$ ). Die Linienbreiten der einzelnen Rotationslinien sind aufgrund der Prädissoziation des repulsiven angeregten elektronischen Zustandes mit  $0.3 \text{ cm}^{-1}$  stärker verbreitet, als es eine kombinierte Linienbreite aus Doppler- und Druckverbreiterung erwarten lassen würde.

Für höhere Temperaturen und Drücke werden neben der Prädissoziationsverbreiterung der Linien auch zunehmend die Doppler- und Druckverbreiterung wichtig. Die Druckverbreiterung wurde zur Berechnung der Spektren mit  $\Delta\nu_P = 2.0 \times (T/298 \text{ K})^{-0.75} \text{ [GHz/bar]}$  auf Grundlage der  $\text{NH}_2$ -Druckverbreiterung abgeschätzt und durch die Anpassung zweier FM-Profile bei Zimmertemperatur und 20 bzw. 570 mbar bestätigt.



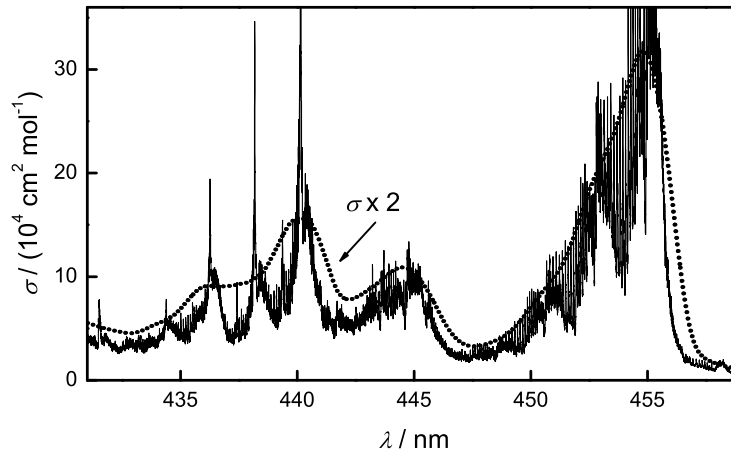
**Abb. 4.10:** Ausschnitt des ( $\tilde{A}^2A'' \leftarrow \tilde{X}^2A'$ )( $09^00 \leftarrow 00^10$ ) Übergangs des HCO-Radikals bei Zimmertemperatur. (a) Simuliertes Absorptionsspektrum; (b) FM-Spektrum, berechnetes und experimentelles Spektrum (offene Symbole) für  $M = 1.44$ .

#### 4.3.3.2 Absorptionsquerschnitt

Der Absorptionsquerschnitt für die überlagerte Q(9)P(2) Linie bei  $\lambda = 614.872$  nm wurde von Friedrichs et al. [22] für einem Temperaturbereich von  $250 \text{ K} < T < 2600 \text{ K}$  und Drücke von  $p < 2$  bar angegeben:

$$\ln(\sigma_c(\text{cm}^2 \text{mol}^{-1})) = 6.57 - 1.39 \times 10^{-3}(T/\text{K}) + 3.16 \times 10^{-7}(T/\text{K})^2 - 4.08 \times 10^{-11}(T/\text{K})^3 \quad (4.6)$$

Dabei wurde das HCO-Radikal durch Photolyse von Formaldehyd bei  $\lambda = 308$  nm erzeugt und hinter Stoßwellen mittels FM-Spektroskopie nachgewiesen. Durch eine iterative Anpassung von bei hohen Temperaturen erhaltenen HCO-Konzentrations-Zeit-Profilen konnte der Hochtemperaturabsorptionsquerschnitt auf  $\pm 30\%$  bestimmt werden [22]. Ein Vergleich des Absorptionsquerschnitts des ( $09^00$ )  $\leftarrow$  ( $00^10$ ) Übergangs bei Zimmertemperatur mit anderen Arbeiten [62, 68–71] zeigte zudem eine sehr gute Übereinstimmung.



**Abb. 4.11:** Experimentelle Glyoxal Absorptionsspektren im Bereich von  $430 \text{ nm} < \lambda < 460 \text{ nm}$ . (—) Hochaufgelöstes experimentelles Spektrum ( $0.001 \text{ nm}$ ) nach Volkamer et al [72]; ( $\cdots$ ) gefaltetes Spektrum mit einer Auflösung von  $2 \text{ nm}$ .

#### 4.3.4 Glyoxal-Nachweis

Glyoxal wurde bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 440 \text{ nm}$  im UV/VIS-Bereich nachgewiesen. Abbildung 4.11 zeigt das hochaufgelöste ( $\Delta\lambda = 0.001 \text{ nm}$ ) experimentelle Glyoxal-Absorptionsspektrum nach Volkamer et al. [72] (durchgezogene Kurve) im Vergleich mit dem auf Grundlage einer trapezförmigen Instrumentenfunktion gefalteten Spektrum bei Verwendung eines Monochromators ( $\Delta\lambda = 2 \text{ nm}$ ). Das berechnete Spektrum sagt einen Absorptionsquerschnitt von  $\sigma = 7.8 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{mol}$  bei  $\lambda = 440 \text{ nm}$  voraus, was sehr gut mit dem in dieser Arbeit ermittelten Absorptionsquerschnitt von  $\sigma = 8.3 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{mol}$  übereinstimmt.



## 4.4 Elektronische Datenverarbeitung und numerische Auswertung

### 4.4.0.1 Signalerfassung und- verarbeitung

Die experimentellen Signale wurden mit einem Digitalspeicheroszilloskop (Fa. Hamag, HM 507, 50 MHz, 8 Bit) erfasst und über eine serielle Schnittstelle auf einen PC übertragen. Desweiteren wurden experimentelle Drucksignale direkt mit einer im PCI-Messkarte (Fa. Measurement Computing, PCI-DAS4020/12, 20 MHz, 12 Bit) aufgenommen und mittels einer im Rahmen dieser Arbeit entwickelten LabVIEW 5.1 - Software ausgelesen. Die Visualisierung der Messdaten erfolgte mit den Programmen *gnuplot* [73], *origin* [74] und *Microsoft Excel* [75]. Umfangreichere Berechnungen erfolgten mit in Fortran 90 und VisualBasic erstellten Programmen [76]. Für numerische Integrationen wurde dabei auf Routinen der IMSL-Programmbibliothek [77] zurückgegriffen.

### 4.4.0.2 Simulation und Sensitivitätsanalyse

Reaktionsmechanismen zur Beschreibung von Verbrennungsprozessen umfassen eine Vielzahl von uni- und bimolekularen Reaktionen, deren Berücksichtigung nur mit Hilfe numerischer Verfahren und geeigneter Software möglich ist. Neben der Berechnung der Konzentrations-Zeit-Verläufe ausgewählter Spezies ist eine Analyse der komplexen Reaktionsmechanismen hinsichtlich des Einflusses der unterschiedlichen Reaktionen auf die Konzentration der jeweiligen Komponente ebenso wichtig. So kann beispielsweise schon im Vorfeld abgeschätzt werden, ob die zu untersuchende Reaktion in dem gewählten Reaktionsumfeld eine bedeutende Rolle für die Bildung oder Abreaktion einer spektroskopisch nachweisbaren Spezies spielen wird und damit untersuchbar ist. Die im Rahmen dieser Arbeit benutzte Software zur Simulation und Analyse der Reaktionsmechanismen ist das Chemkin-II Paket [78].

Die Chemkin Software erlaubt die Berechnung von Konzentrations-Zeit-Profilen ausgewählter Spezies für komplexe Reaktionsmechanismen in der Gasphase. Dabei können isotherme, isochore und isobare Reaktionsbedingungen vorgegeben werden, so dass die sich einstellenden Parameter Druck und Temperatur mitberechnet wer-

den. Die Behandlung der Gasphasenkinetik setzt voraus, dass alle Spezies dieselbe Temperatur haben, sich also das thermische Gleichgewicht stets eingestellt hat. Das Chemkin-II Paket beinhaltet zwei Hauptkomponenten, den Interpreter, der den angegebenen Reaktionsmechanismus verarbeitet und die Integrationsroutine, die die auftretenden Differentialgleichungen numerisch integriert. Die thermodynamischen Daten aller im Reaktionsmechanismus vorkommenden Spezies sowie die benötigten Geschwindigkeitskonstanten müssen in Form der üblichen NASA-Polynome angegeben werden [31, 79–82]. Dabei wird die Abhängigkeit der Wärmekapazität  $C_P^\circ$ , der Bildungsenthalpie  $H^\circ$  und der molaren Entropie  $S^\circ$  von der Temperatur beim Standarddruck ( $p^\circ = 1 \text{ atm}$ ) angegeben. Die Gase werden als ideale Gase behandelt, so dass keine Abhängigkeit der obigen Größen vom Druck angenommen wird. Insgesamt werden je sieben Koeffizienten für je zwei Temperaturbereiche benötigt:

$$\frac{C_P^\circ}{R} = a_1 + a_2T + a_3T^2 + a_4T^3 + a_5T^4 \quad (4.7)$$

$$\frac{H^\circ}{RT} = a_1 + \frac{a_2}{2}T + \frac{a_3}{3}T^2 + \frac{a_4}{4}T^3 + \frac{a_5}{5}T^4 + \frac{a_6}{T} \quad (4.8)$$

$$\frac{S^\circ}{R} = a_1 \ln T + a_2T + \frac{a_3}{2}T^2 + \frac{a_4}{3}T^3 + \frac{a_5}{4}T^4 + a_7 \quad (4.9)$$

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die thermodynamischen Daten von Konnov [81] übernommen. Lediglich für Glyoxal wurden die thermodynamischen Daten von Frenkel [83] verwendet.

Die Behandlung der chemischen Reaktionen erfolgt mittels einer numerischen Simulation, die es erlaubt, Mechanismen mit mehreren hundert Reaktionen zu berechnen. Die Geschwindigkeitskonstanten der jeweiligen Reaktion werden dabei in der erweiterten Arrhenius-Form angegeben,

$$k_i = A_i T^n \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right). \quad (4.10)$$

Druckabhängige Reaktionen können zusätzlich nach dem Formalismus von Troe et al. [84] ( $F_{\text{cent}}$ -Darstellung) formuliert werden.

Zur Analyse des Reaktionssystems und zu der Ermittlung der für die jeweilige Spezies wichtigen Reaktionen steht das zu Chemkin gehörende Programm Senkin zur Verfügung, mit der Sensitivitätsanalysen durchgeführt werden können. Dabei werden die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen systematisch variiert und der Einfluss auf das Reaktionssystem untersucht. Die wichtigsten, sensitivsten Reaktionen haben den stärksten Einfluss auf das Reaktionssystem. Um eine genauere

Aussage über die Auswirkung der jeweiligen Reaktion auf eine bestimmte Spezies des Reaktionssystems zu erhalten, führt man die folgendermaßen definierten Sensitivitätskoeffizienten  $\sigma$  ein:

$$\sigma(i, j, t) = \frac{\partial c(i, j, t)}{\partial a_i} \quad (4.11)$$

$\partial c(i, j, t)$  gibt die Änderung der berechneten Konzentration der Spezies  $j$  zur Reaktionszeit  $t$  an, die eine geringe Störung des Parameters  $a_i$  hervorruft.  $a_i$  ist ein zusätzlicher Parameter im Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion  $i$  ( $k_i = a_i \cdot A_i \cdot T^{n_i} \cdot \exp(-E_{a,i}/RT)$ ), der für das ungestörte Problem den Wert  $a_i = 1$  hat. Um die einzelnen Sensitivitätskoeffizienten einer Spezies bezüglich aller Reaktionen vergleichen zu können, müssen die Sensitivitätskoeffizienten normiert werden. Dabei sind im Wesentlichen die zwei folgenden Normierungsverfahren üblich:

$$\sigma_{\max}^{\circ}(i, j, t) = \sigma(i, j, t) \cdot \frac{a_i}{c_{\max}(j)} \quad (4.12)$$

$$\sigma^{\circ}(i, j, t) = \sigma(i, j, t) \cdot \frac{a_i}{c(j, t)} \quad (4.13)$$

$\sigma_{\max}^{\circ}(i, j, t)$  ist die auf die im berechneten Zeitintervall im ungestörten Problem maximale auftretende Konzentration  $c_{\max}(j)$  der Spezies  $j$  normierte Sensitivität.  $\sigma^{\circ}(i, j, t)$  wird hingegen auf die jeweils zur Zeit  $t$  im ungestörten Problem berechnete Konzentration  $c(j, t)$  der Spezies  $j$  normiert und wird oft als lokale Sensitivität bezeichnet. Die nach Gleichung 4.13 berechneten Sensitivitätskoeffizienten sind ein Maß für den Einfluss der Reaktionen auf die Konzentrations-Zeit-Profile *relativ* zum ungestörten Problem, während hingegen die Sensitivitätskoeffizienten nach Gleichung 4.12 ein Maß für die *absolute* Abweichung sind. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Sensitivitätskoeffizienten wurden ausnahmslos nach Gleichung 4.12 berechnet und daher in den folgenden Abbildungen lediglich mit  $\sigma(j)$  bezeichnet.

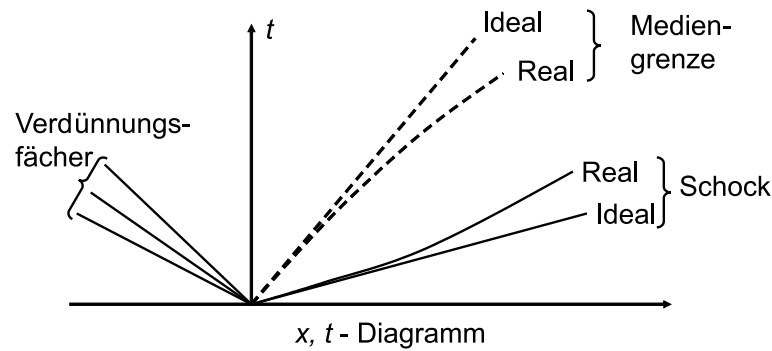
# Kapitel 5

## Einfluss von Grenzschichteffekten auf Stoßwellenparameter

In einem idealen Stoßrohr propagieren die Stoßwelle und die Mediengrenze mit konstanter Geschwindigkeit, der Fluss zwischen diesen beiden Elementarwellen ist gleichförmig und die Geschwindigkeit des Gases hinter der Welle ist konstant. Experimentell wird jedoch beobachtet, dass die Geschwindigkeit der Stoßwelle abnimmt, sie also gedämpft wird, während die Geschwindigkeit der Mediengrenze zunimmt [85] bis ein stationärer Zustand erreicht wird, bei dem die Geschwindigkeit der Stoßwelle gleich der Geschwindigkeit der Mediengrenze ist (Abbildung 5.1). Der Abstand zwischen diesen beiden Wellen wird im stationären Zustand als maximaler Separationsabstand ( $l_m$ ) bezeichnet. Insgesamt ergibt sich daraus, dass der Fluss des Gases zwischen Stoß und Mediengrenze nicht mehr gleichförmig ist. Folglich sind auch Temperatur und Druck hinter der einfallenden Welle nicht mehr zeitlich und örtlich konstant [85, 86]. Die Ursache für die Dämpfung der Stoßwelle liegt in der Ausbildung einer Grenzschicht aufgrund des viskosen Verhaltens des strömenden Gases. Nach der Theorie von Mirels [87–94] wirkt die Grenzschicht als aerodynamische Massensenke. Die Abnahme der Masse erzeugt Dichtestörungen, welche die Stoßwelle abbremsen und die Mediengrenze beschleunigen.

Der Fluss innerhalb der Grenzschicht kann in Abhängigkeit von der dimensionslosen Reynoldszahl ( $Re$ ) der freien Rohrströmung laminar oder turbulent sein [85, 90, 95],

$$Re = \frac{\rho_2 v_2 l}{\mu_2} \quad (5.1)$$



**Abb. 5.1:** Einfluss der Grenzschicht auf die Geschwindigkeit der Stoßwelle und der Mediengrenze.

mit der absoluten Geschwindigkeit  $v_2$  der Strömung, der dynamischen Viskosität des Gases hinter der Stoßwelle  $\mu_2$  und der charakteristischen Länge  $l$ , die dem zu betrachtenden Abstand hinter der einfallenden Welle entspricht. Die kritische Übergangszahl, bei der die laminare Strömung innerhalb der Grenzschicht in eine turbulente Strömung übergeht, liegt nach Chabai und Emrich [96] bei  $Re_T = 6 \times 10^5$  und wird in dem Fall des Niederdruckstoßrohres praktisch nicht überschritten, so dass hier nur die laminare Grenzschicht betrachtet werden muss. In einem laborfesten Koordinatensystem nimmt die Geschwindigkeit des Gases innerhalb der Grenzschicht in radialer Richtung ab (Abbildung 5.2a) und ist direkt an der Wand in Ruhe. In axialer Richtung, also in Richtung Mediengrenze, wird die Geschwindigkeit des Gases der freien Strömung hingegen zunehmen, bis es schließlich an der Mediengrenze die Geschwindigkeit der Stoßwelle erreicht.

Zur Beschreibung des Gasverhaltens hinter der einfallenden Welle ist es zweckmäßig, das Labor-Koordinatensystem in ein stoßfestes Koordinatensystem zu transformieren, in dem sich der Beobachter mit der Stoßfront mitbewegt (Abbildung 5.2b). In diesem System strömt das Testgas mit der Geschwindigkeit der Stoßwelle auf den fixierten Stoß zu und verringert seine Geschwindigkeit hinter der Stoßgrenze gemäß der Transformationsgleichung

$$u_{2(l)} = \dot{x}_s - v_{2(l)}. \quad (5.2)$$

Aufgrund der nicht mehr vorhandenen Gleichförmigkeit der Strömung werden die Strömungsgrößen in Abhängigkeit von  $l$  (dem Abstand von der Stoßfront) angegeben, wobei der Abstand  $l = 0$  den idealen Zustand direkt hinter der Stoßwelle kenn-

zeichnet. Innerhalb der Grenzschicht wird die radiale Abhängigkeit der Strömungsgrößen zusätzlich durch den Laufparameter  $\xi$  angegeben. Da sich die Mediengrenze und die Stoßwelle im stationären Zustand mit gleicher Geschwindigkeit bewegen, ist die Mediengrenze im stoßfesten Koordinatensystem ebenfalls fixiert, die Geschwindigkeit der freien Strömung  $u_2$  nimmt daher kontinuierlich über die freie Strömungstrecke ab. Das Gas direkt an der Wand bewegt sich mit der Geschwindigkeit der Stoßwelle  $\dot{x}_s$  in Richtung Mediengrenze und verlässt das durch die Mediengrenze und die Stoßfront gebildete offene System.

## 5.1 Grenzschicht-Modell

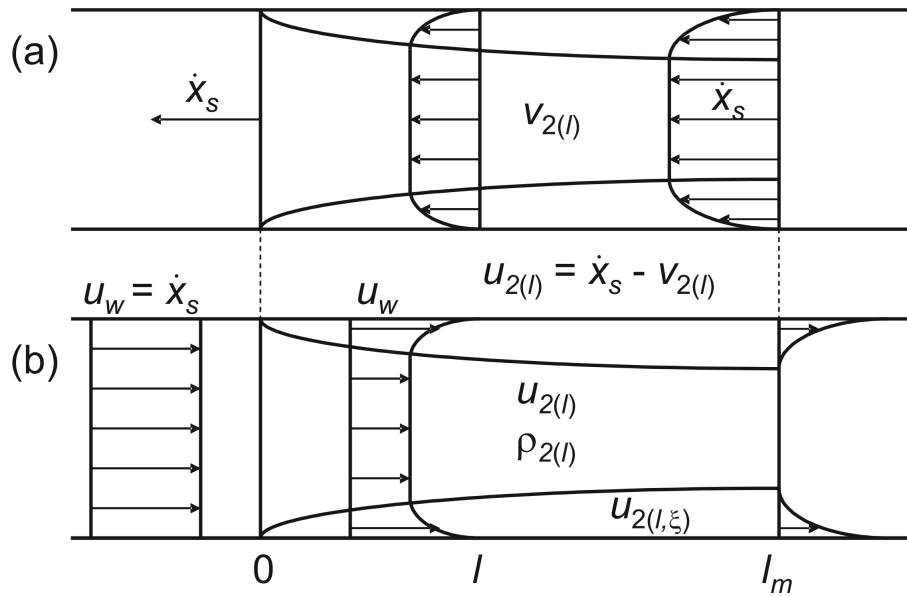
Die Beschreibung der thermodynamischen Größen Temperatur, Dichte und Druck, die sich hinter der einfallenden- und reflektierten Welle nach der Theorie von Mi-rels [87–94] einstellen, soll im folgenden grob skizziert werden. Für eine detaillierte Herleitung der einzelnen Gleichungen wird auf die Originalliteratur verwiesen. Desweiteren findet sich im Anhang B ein Programmcode zur Berechnung der Grenzschichteffekte. Dieser Code beruht auf einem von Michael et al. freundlicherweise zur Verfügung gestelltes Programm und wurde im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelt.

Zunächst wird der Zustand des Gases hinter der einfallenden Welle betrachtet. Dazu muss als erstes der maximale Separationsabstand ( $l_m$ ) ermittelt werden, mit deren Hilfe die Zustandsgrößen durch den normierten Abstand ( $l/l_m$ ) hinter der einfallenden Welle berechnet werden können. Im Anschluss daran wird die Wechselwirkung der reflektierten Welle mit dem Gas hinter der einfallenden Welle diskutiert.

### 5.1.1 Maximaler Separationsabstand

Im stationären Zustand muss der eintretende Massestrom gleich dem austretenden Massestrom sein [87, 97]. Gleichung 5.3

$$\dot{m}_s = (\rho_2 u_2)_{l=0} A \quad (5.3)$$



**Abb. 5.2:** Reales Strömungsverhalten hinter der einfallenden Stoßwelle nach Mirels, (a) Laborkoordinatensystem, (b) stoßfestes Koordinatensystem.

bezeichnet den eintretenden Massestrom an der Stoßfront mit der Querschnittsfläche  $A$ . Der austretende Massestrom an der Mediengrenze kann nach Roshko [97] durch

$$\dot{m}_c = \rho_{w(l=0)} (u_w - u_{2(l=0)}) \cdot L \delta_R \quad (5.4)$$

wiedergegeben werden. Dabei ist  $\delta_R$  die charakteristische Dicke der Grenzschicht an der Stelle  $l_m$  und  $L$  der Rohrdurchmesser.  $\rho_{w(l=0)}$  ist die Dichte direkt an der Wand und direkt hinter der einfallenden Stoßwelle. Sie unterscheidet sich aufgrund der Wandtemperatur von der Dichte des Gases in der freien Strömung und wird auch als charakteristische Grenzschichtdichte bezeichnet.  $u_w$  ist die Geschwindigkeit des Gases direkt an Wand, deren Betrag im stoßfesten Koordinatensystem gleich der Stoßwellengeschwindigkeit im Laborsystem ist ( $u_w = \dot{x}_s$ ). Die Differenz ( $u_w - u_{2(l=0)}$ ) wird als charakteristische Grenzschichtgeschwindigkeit bezeichnet, wobei  $u_{2(l=0)}$  die Geschwindigkeit ist, die sich nach der idealen Stoßwellentheorie hinter der einfallenden Welle ergibt.

Mit der Definition für die Dicke der Grenzschicht  $\delta_R$ ,

$$\delta_R \equiv \beta \left( \frac{\nu_{w(l=0)} l_m}{u_w - u_{2(l=0)}} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (5.5)$$

erhält man schließlich folgenden Ausdruck für den maximalen Separationsabstand:

$$l_m = \frac{d_h^2}{16\beta^2} \left( \frac{\rho_{2(l=0)}}{\rho_{w(l=0)}} \right)^2 \frac{u_{2(l=0)}}{u_w - u_{2(l=0)}} \cdot \frac{u_{2(l=0)}}{\nu_{w(l=0)}}. \quad (5.6)$$

Dabei ist  $d_h = 4A/L$  der hydraulische Durchmesser und  $\nu_{w(l=0)}$  die kinematische Viskosität direkt hinter der Stoßwelle und an der Wand. Die Konstante  $\beta$  kann durch eine exakte Lösung der Grenzschichtentwicklung im Stoßwellenrohr gefunden werden. Eine Abschätzung für  $\beta$  findet sich bei Michael et al. [98].

Unter der Annahme, dass sich das Gas vor dem Stoß unter Standardbedingungen befindet, sich die Wandtemperatur nicht ändert, erhält man durch die Anwendung der Kontinuitätsbeziehung  $\rho_1 u_w = (\rho_2 u_2)_{l=0}$  [97, 98]

$$l_m = \frac{p_1^2}{p^\circ p_{2(l=0)}} \cdot \frac{d^2}{16\beta^2} \cdot \frac{M_s a_1}{1 - (\rho_1/\rho_{2(l=0)})} \cdot \left( \frac{\rho^\circ}{\mu^\circ} \right) \quad (5.7)$$

wobei der hochgestellte Index ( $^\circ$ ) die Standardbedingungen ( $T = 298$  K und  $p = 1$  atm) kennzeichnet und  $(\rho^\circ/\mu^\circ)$  gerade die inverse kinematische Viskosität ist.

### 5.1.2 Einfallende Welle

Schließlich lassen sich die Strömungsgrößen hinter der Stoßwelle in Abhängigkeit von  $l$  berechnen. Zunächst ergibt sich für die lokale Machzahl  $M_{2(l)} = u_{2(l)}/a_2$  des Gases im stoßfesten System:

$$1 - (l/l_m)^{1/2} = \frac{M_{2(l)}}{M_{2(l=0)}} \left[ \frac{2 + (\gamma - 1) M_{2(l=0)}^2}{2 + (\gamma - 1) M_{2(l)}^2} \right]^{(\gamma+1)/2(\gamma-1)} \quad (5.8)$$

Direkt hinter der Stoßwelle ergibt sich mit  $M_{2(l)} = M_{2(l=0)}$ , die Machzahl nach der idealen Theorie, bei  $l = l_m$  dagegen ist  $M_{2(l)} = 0$ . Dies bedeutet, dass das Gas direkt an der Mediengrenze die Geschwindigkeit der Stoßwelle besitzt,  $v_{2(l=l_m)} = \dot{x}_s$ . Nach [88, 98] ergibt sich weiter für die Temperatur in Abhängigkeit von der Machzahl

$$\frac{T_{2(l)}}{T_{2(l=0)}} = \frac{2 + (\gamma - 1) M_{2(l=0)}^2}{2 + (\gamma - 1) M_{2(l)}^2}, \quad (5.9)$$

aus der sich erkennen lässt, dass sich die Temperatur hinter der einfallenden Welle mit zunehmendem  $l$  erhöhen wird. Mit Hilfe der Adiabatengleichung

$$\left( \frac{p_{2(l)}}{p_{2(l=0)}} \right)^{(\gamma-1)/\gamma} = \left( \frac{\rho_{2(l)}}{\rho_{2(l=0)}} \right)^{\gamma-1} = \frac{T_{2(l)}}{T_{2(l=0)}} \quad (5.10)$$

kann dann ebenfalls der entsprechende Druck oder die entsprechende Dichte berechnet werden.



### 5.1.3 Reflektierte Welle

Für die reflektierte Welle wurde im Falle der idealen Stoßwellentheorie angenommen, dass sie in ein Gas mit konstanten Zustandsbedingungen hineinläuft. Wie jedoch gezeigt wurde, ist das Strömungsprofil im realen Falle aufgrund der Ausbildung einer Grenzschicht nicht mehr konstant, sondern verändert sich kontinuierlich bis zur Mediengrenze. Dies bedeutet, dass die Bedingungen hinter der reflektierten Welle ebenfalls nicht konstant sind, sondern sich in Abhängigkeit vom Abstand zur Endplatte unterschiedlich einstellen. Generell zeigt sich, dass die thermodynamischen Größen Druck, Dichte und Temperatur hinter der reflektierten Welle höher sind, als es die ideale Theorie voraussagt [85, 99–106]. Hingegen sind die gemessenen Machzahlen der reflektierten Stoßwelle in der Regel zwischen 6 und 9 % kleiner, als nach der idealen Theorie zu erwarten wäre [98, 103, 107–110]. Ein weiteres experimentelles Ergebnis ist, dass die reflektierte Stoßwelle nicht mit konstanter Geschwindigkeit durch das Gas läuft, sondern ebenfalls, wie die einfallende Welle, gedämpft wird.

Die Beschreibung der thermodynamischen Größen hinter der reflektierten Stoßwelle erfolgt als Funktion des Abstandes von der Endplatte des Stoßrohres. Daher wird der für die einfallende Welle angegebene Laufparameter  $l$ , der den Abstand hinter der einfallenden Stoßfront bezeichnete durch den Laufparameter  $x$  ersetzt. Eine allgemeingültige Beschreibung der reflektierten Welle liefert Gleichung 5.11

$$M_{R(x)} = (T_1/T_{2(x)})^{1/2} \left( M'_{(x)} + v_{2(x)}/a_1 \right) = \left[ \frac{p_{5(x)}/p_{2(x)} + B}{1 + B} \right]^{1/2}, \quad (5.11)$$

wobei  $M_{R(x)}$  die Machzahl der reflektierten Stoßwelle bezogen auf das Gas hinter der einfallenden Welle ( $M_{R(x)} = v_{R(x)}/a_{2(x)}$ ),  $M'_{(x)} = v_{R(x)}/a_1$  die Machzahl der reflektierten Welle bezogen auf die Schallgeschwindigkeit des Testgases vor dem Experiment und  $B = (\gamma - 1) / (\gamma + 1)$  ist. Wird die reflektierte Machzahl  $M'_{(x)}$  direkt gemessen, kann das Druckverhältnis  $p_{5(x)}/p_{2(x)}$  mit Gleichung 5.11 bestimmt werden. Temperatur und Dichte ergeben sich dann mit den üblichen Rankine-Hugoniot-Gleichungen. Diese Vorgehensweise nach Tschuikow-Roux, Simmie und Quiring [110] liefert für alle thermodynamischen Verhältnisse,  $p_{5(x)}/p_{2(x)}$ ,  $T_{5(x)}/T_{2(x)}$  und  $\rho_{5(x)}/\rho_{2(x)}$  geringere Werte als die ideale Theorie voraussagt. Die Absolutwerte der thermodynamischen Größen nehmen jedoch höher Werte an. Desweiteren ergibt sich, dass die Geschwindigkeit des Gases hinter der reflektierten Welle  $v_{5(x)}$  größer als null ist und

dass das Gas in Richtung Endplatte strömt.

Ist die Geschwindigkeit der reflektierten Welle nicht bekannt, kann das Druckverhältnis  $p_{5(x)}/p_{2(x)}$  mit Hilfe der folgenden Gleichung bestimmt werden [98]:

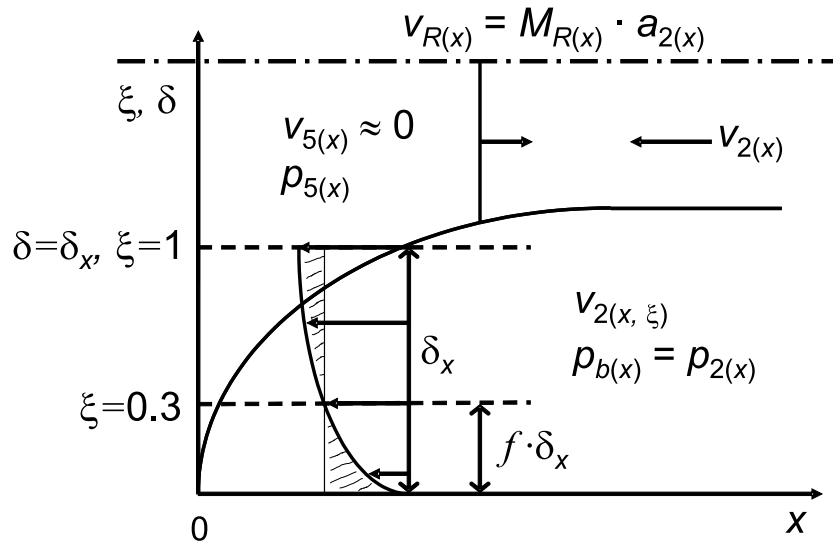
$$p_{5(x)}/p_{2(x)} = \frac{(2B + 1) (p_{2(x)}/p_1) - B}{B (p_{2(x)}/p_1) + 1} \quad (5.12)$$

Die Gleichungen 5.11 und 5.12 müssen dann iterativ mit einem abgeschätzten Startwert für die Machzahl  $M'(x)$  oder  $M_{R(x)}$  gelöst werden, um die Geschwindigkeit des Gases hinter der einfallenden Welle und die Geschwindigkeit der reflektierten Welle, die entgegengesetzt läuft und zudem noch gedämpft wird, zu berücksichtigen.

## 5.2 Adiabatische Relaxation in die Grenzschicht

Mit Hilfe der vorherigen Beziehungen ist es möglich, die Zustandsgrößen des Gases hinter der einfallenden Welle und hinter der reflektierten Welle unter Berücksichtigung der Grenzschichtausbildung zu beschreiben. Ein dritter zu berücksichtigender Effekt ist die Wechselwirkung der reflektierten Stoßwelle mit der Grenzschicht selbst.

Aufgrund des Druckunterschiedes zwischen der Grenzschicht und des von der reflektierten Stoßwelle erfassten Gases außerhalb der Grenzschicht (Zentralgas), erfolgt eine radiale adiabatische Expansion des Zentralgases in die Grenzschichtregion [99, 100, 102, 111]. Die Expansion des Zentralgases führt zu einer Abkühlung, so dass die Temperaturerhöhung durch die diskutierten Effekte etwas reduziert wird. Zur Beschreibung des Relaxationsprozesses muss bekannt sein, in welchem Zustand sich das Gas der Grenzschicht vor der Expansion befindet. Während sich der Zustand des Gases in der freien Strömung durch die vorherigen Gleichungen beschreiben lässt, hängt der Zustand des Gases in der Grenzschicht jedoch davon ab, in welchem Maße die Grenzschicht von der reflektierten Welle erfasst wird. Prinzipiell können dabei zwei Grenzfälle unterschieden werden: Zum einen kann angenommen werden, dass (a) die reflektierte Welle das Gas im Wandbereich nicht erfasst und die Expansion dann in den unbeeinflussten Wandbereich erfolgt (Abbildung 5.3), zum anderen kann angenommen werden, dass (b) das Gas im Wandbereich durch die reflektierte Welle vollständig erfasst wird und anschließend die Expansion in diese Region erfolgt.



**Abb. 5.3:** Radiale Relaxation im Fall (a), die reflektierte Welle erfasst das Gas im Wandbereich nicht.

### 5.2.1 Zwei-Schichten-Modell

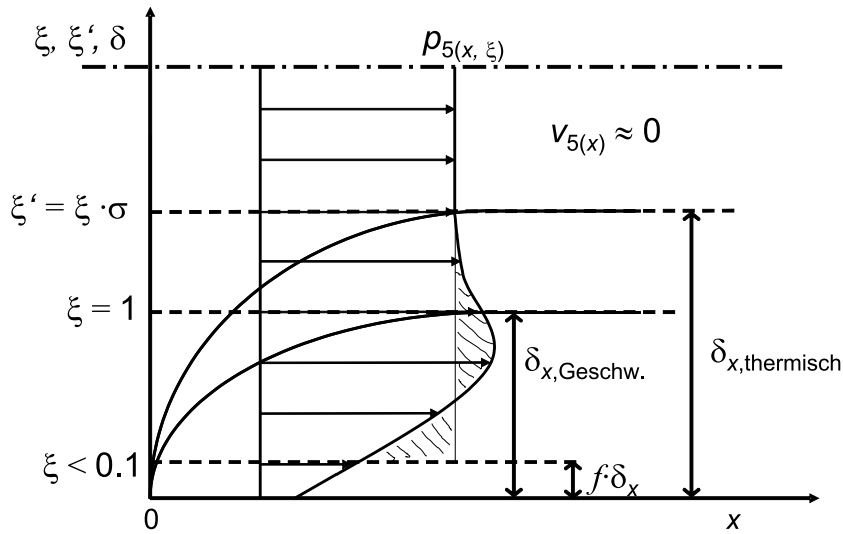
Diese beiden Grenzsituationen können näherungsweise mit einem Zwei-Schichten Modell beschrieben werden. Die eine Schicht repräsentiert den Zustand des Gases in der freien Strömung, die andere den Zustand des Gases in der Grenzschicht. Nach Mirels' Theorie [87–94] gilt in guter Näherung für die Dicke der Grenzschicht zu dem Zeitpunkt, an dem die einfallende Welle auf die Endplatte trifft,

$$\delta_x \approx (d_h/4) (x/l_m)^{1/2} \quad (5.13)$$

mit der Dicke  $\delta_x$  der Grenzschicht an der Stelle  $x$ , bei der die Geschwindigkeit der Grenzschichtströmung definitionsgemäß 99% der Geschwindigkeit der freien Strömung  $v_{2(x)}$  erreicht hat. Die Laufvariable  $x$  gibt den zu betrachtenden Abstand von der Endplatte des Stoßrohres an. Die Geschwindigkeit innerhalb der Grenzschicht wird mit Hilfe der Laufvariablen  $\xi$ , die auch als reduzierter radialer Abstand bezeichnet wird, beschrieben [112]:

$$\frac{v_{2(x,\xi)}}{v_{2(x)}} = 2\xi - 2\xi^3 + \xi^4 \quad (5.14)$$

Dabei gilt  $\xi = 1$ , wenn die maximale Grenzschichtdicke  $\delta_x$  an der Stelle  $x$  erreicht ist. Des Weiteren ist für  $\xi > 1$ ,  $v_{2(x,\xi)} = v_{2(x)}$ .



**Abb. 5.4:** Radiale Relaxation im Fall (b), bei der die reflektierte Welle das Gas im Wandbereich vollständig erfasst.

Im Zwei-Schichten-Modell wird der Druck innerhalb der jeweiligen Schicht als konstant angesehen. Der Übergang von der einen zur anderen Schicht erfolgt unstetig bei einem bestimmten Abstand, der durch die effektive Grenzschichtdicke  $f \cdot \delta_x$  (proportional zu  $f \cdot (x/l_m)^{1/2}$ ) gegeben ist. Unter diesen Voraussetzungen kann gezeigt werden [98], dass der Gesamtdruck  $\langle p_{5(x)} \rangle$ , der sich nach der isentropischen Expansion einstellt, nach folgender Gleichung beschrieben werden kann

$$\langle p_{5(x)} \rangle = p_{b(x)} \left[ f (l_x/l_m)^{1/2} + \left( 1 - f (l_x/l_m)^{1/2} \right) (p_{5(x)}/p_{b(x)})^{1/\gamma} \right]^\gamma. \quad (5.15)$$

Hier ist  $p_{b(x)}$  der Druck des Gases in der Wandschicht vor der radialen Kompression,  $p_{5(x)}$  der Druck des Gases der freien Strömung hinter der reflektierten Welle an der Stelle  $x$ . An der Stelle  $x = 0$  (Endplatte) ist  $\langle p_{5(x)} \rangle = p_{5(x=0)} = p_{5(\text{ideal})}$ , entspricht also dem nach der idealen Theorie berechneten Druck hinter der reflektierten Welle. An jeder anderen Stelle ergibt sich der Enddruck nach Gleichung 5.15. Temperatur und Dichte können anschließend mit Hilfe der Adiabatenbeziehung berechnet werden. Die unbekanntenen Größen  $f$  und  $p_{b(x)}$  sind für die beiden erwähnten Grenzfälle (a) und (b) unterschiedlich und müssen gesondert berechnet werden.

### 5.2.1.1 Grenzfall (a)

Die Unstetigkeit (und damit die effektive Grenzschichtdicke) zwischen den beiden Schichten wird durch die Geschwindigkeitsverteilung innerhalb der Grenzschicht definiert. Durch Integration der Geschwindigkeit über den reduzierten radialen Abstand  $\xi$  erhält man die Unstetigkeit an der Stelle  $\xi = f = 0.3$  [98]. Desweiteren ergibt sich aus der Grenzschichttheorie, dass hinter der einfallenden Welle keine Druckgradienten in radialer Richtung auftreten. Somit ergibt sich  $p_{b(x)} = p_{2(x)}$ . Der Druck des Gases in der Wandschicht entspricht dem Druck der freien Strömung hinter der einfallenden Welle an der Stelle  $x$ .

### 5.2.1.2 Grenzfall (b)

Hier wird die Unstetigkeit zwischen den beiden Schichten durch die Druckverteilung  $p_{5(x,\xi)}$  des Gases in der Grenzschicht hinter der reflektierten Welle bestimmt. Für die Druckverteilung in dieser Region ergibt sich aus Gleichung 5.11:

$$\begin{aligned} p_{5(x,\xi)} &= p_{2(x)} \left[ M_{R(x,\xi)}^2 (1 + B) - B \right] \\ &= P_{2(x)} \left[ \underbrace{\left( T_1 / T_{2(x,\xi')} \right)}_{\text{therm. Einfluss}} \left[ M'(x) + \underbrace{v_{2(x,\xi)} / a_1}_{\text{Geschw. einfluss}} \right]^2 (1 + B) - B \right] \quad (5.16) \end{aligned}$$

Bei dieser Betrachtung wurde bereits berücksichtigt, dass sich neben der Grenzschicht, die sich aufgrund der radialen Geschwindigkeitsverteilung ergibt, auch eine thermische Grenzschicht aufgrund der Wärmeleitfähigkeit des Gases ausbildet (Abbildung 5.4). Die Temperatur in dieser Grenzschicht ändert sich kontinuierlich von der Temperatur der freien Strömung hinter der einfallenden Welle bis zur Temperatur an der Wand, die in der Regel die Standardtemperatur oder Umgebungstemperatur ist. Das Temperaturprofil kann auf die gleiche Weise wie das Geschwindigkeitsprofil beschrieben werden (Gleichung 5.14), allerdings wird ein neuer Laufparameter  $\xi'$  eingeführt, der die größere Dicke der thermischen Grenzschicht berücksichtigt,  $\xi' = \sigma \xi$ . Das Verhältnis der beiden Grenzschichten ist direkt die Prandtlzahl, die für Argon  $\sigma = 0.667$  beträgt. Die thermische Grenzschicht ist also ca. 1.5 mal dicker als die Geschwindigkeitsgrenzschicht.

Wie man aus Abbildung 5.4 entnehmen kann, führt das Zusammenwirken der bei-

den Grenzschichten zu einem Druckprofil  $p_{5(x,\xi)}$  hinter der reflektierten Welle, dass ein Druckmaximum aufweist. Dies kann anhand von Gleichung 5.16 erklärt werden. Zum einen bewirkt der Einfluss der thermischen Grenzschicht, dass der Druck  $p_{5(x,\xi)}$  mit fallendem  $\xi'$  ansteigt zum anderen ergibt sich aufgrund der Geschwindigkeitsgrenzschicht eine Druckabnahme mit fallendem  $\xi$ . Der Druck  $p_{b(x)}$ , der letztlich für die Lösung der Gleichung 5.15 benötigt wird, und die entsprechende Stelle der Unstetigkeit für das Zwei-Schichten-Modell, erhält man durch die Integration des erhaltenen Druckprofils über den reduzierten radialen Abstand  $\xi'$ . Unter den meisten Bedingungen ergibt sich, dass die Druckerhöhung  $P_{5(x,\xi)}$  im Bereich für  $\xi \geq 0.5$  die Druckerniedrigung im Bereich  $0 \leq \xi \leq 0.5$  gerade ausgleicht, so dass sich typischerweise  $f$ -Werte im Bereich von  $f < 0.1$  ergeben. Insgesamt führt Methode (b) daher nur zu geringen Veränderungen der thermodynamischen Größen nach der Relaxation [98].

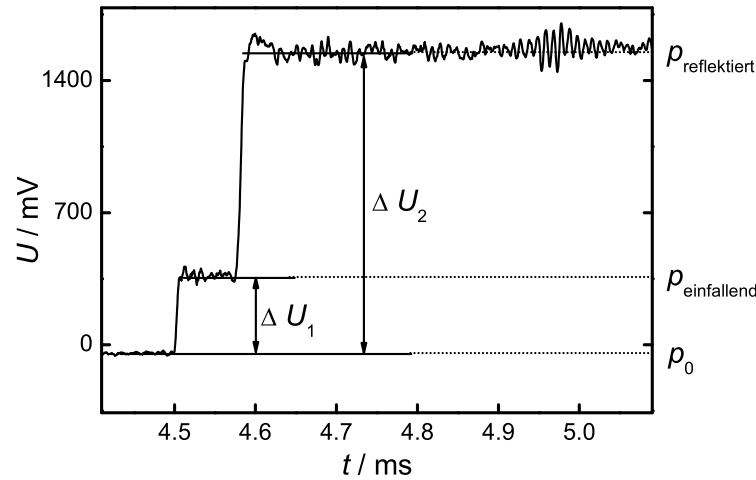
## 5.3 Experimentelle Ergebnisse

Zur Validierung der neuen Stoßwellenapparatur wurden Messungen an zwei Testsystemen durchgeführt. Zum einen wurden der thermische Zerfall des Ammoniakmoleküls ( $\text{NH}_3$ ) im Temperaturbereich von  $2400 \text{ K} < T < 3100 \text{ K}$  und der thermische Zerfall des Methylamins ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ) in einem Temperaturbereich von  $1500 < T < 2000 \text{ K}$  untersucht. In beiden Fällen wurde dazu  $\text{NH}_2$  durch FM-Spektroskopie nachgewiesen und die erhaltenen Konzentrations-Zeit-Profile wurden numerisch angepasst.

Außerdem wurde der Druck hinter der reflektierten Welle mit Hilfe eines Piezodrucksensors in der Messebene bestimmt und mit dem nach der idealen Stoßwellentheorie berechneten Druck verglichen. Dadurch war es möglich, die Abweichungen vom idealen Verhalten zu quantifizieren.

### 5.3.1 Experimentelle Druckprofile

Die thermodynamischen Größen Druck, Dichte und Temperatur sind in vielen Studien hinter der einfallenden und reflektierten Welle bestimmt worden [85, 98–106].

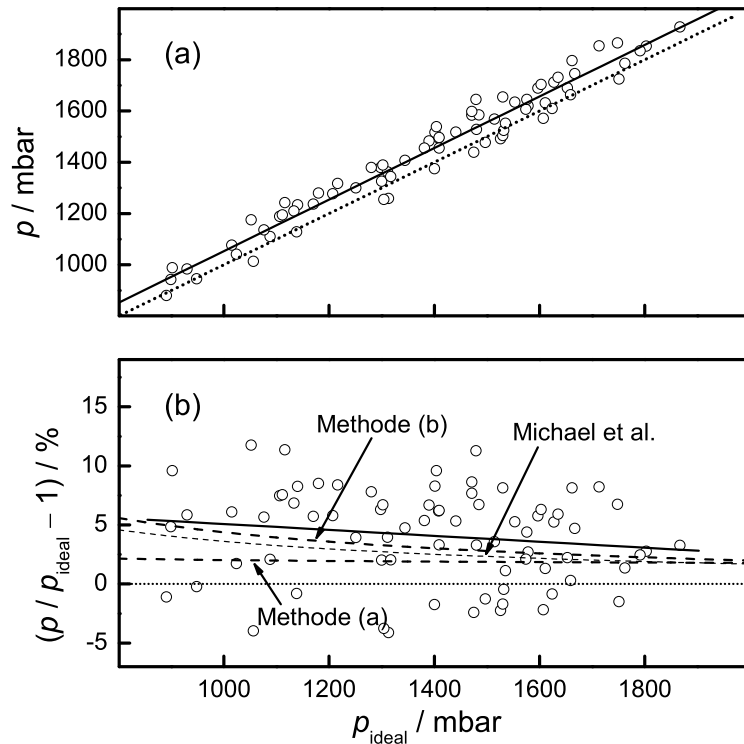


**Abb. 5.5:** Druckprofil eines Experiments mit einem Vordruck von  $p_0 = 100$  mbar.

Prinzipiell zeigte sich dabei, dass Druck, Temperatur und Dichte meist geringfügig höher sind als nach der idealen Theorie berechnet, während die gemessene Machzahl der reflektierten Welle um (6–9%) geringer ist [98, 103, 107–110] als die ideale Stoßwellentheorie voraussagt. Mit Hilfe des Piezo-Druck-Sensors in der Messebene wurden Druckprofile beim Durchgang der Stoßwelle (Abbildung 5.5) gemessen und mit dem nach der idealen Theorie berechneten Druck verglichen. Die Bestimmung des absoluten Druckes aus der relativen Spannungsänderung des Piezo-Druck-Sensors erfolgte unter der Annahme, dass der Druck hinter der einfallenden Welle dem ideal berechneten Druck entspricht. Diese Annahme ist gerechtfertigt, da die Dämpfung der einfallenden Stoßwelle zur Berechnung des idealen Druckes berücksichtigt wurde. Im Mittel betrug die Dämpfung der einfallenden Welle ca. 1.5%. Die Berechnung des Druckes hinter der reflektierten Welle erfolgte dann nach Gleichung 5.17

$$p_{\text{reflektiert}} = \frac{\Delta U_2}{\Delta U_1} (p_{\text{einfallend}} - p_0) + p_0, \quad (5.17)$$

wobei die Ermittlung der Werte  $\Delta U_1$  und  $\Delta U_2$  Abbildung 5.5 grafisch dargestellt ist. Der Vorteil dieser Methode ist, dass die absolute Empfindlichkeit des Detektors nicht bekannt sein muss. Daher wird der Fehler der relativen Druckmessung nur durch den Fehler der Linearität des Drucksensors bestimmt. Dieser ist laut Herstellerangaben im untersuchten Druckbereich besser als 0.5%.



**Abb. 5.6:** Experimentelle Bestimmung des Druckes hinter der reflektierten Stoßwelle. (a) Auftragung des ermittelten Druckes gegen den nach der idealen Theorie zu erwarteten Druck. (—) Lineare Anpassung der experimentellen Daten; (····) Idealer Druck; (O) experimenteller Druck; (b) prozentuale Abweichung vom idealen Druck und Vergleich mit den verschiedenen Methoden nach der Grenzschichttheorie. (---) Methode (a) oder Methode (b), die dünne Kurve kennzeichnet die von Michael et al. [98] verwendete Korrektur

Über 70 Experimente (experimentelle Bedingungen sind im Anhang A.1 aufgelistet) mit Anfangsdrücken von  $10 \text{ mbar} < p < 105 \text{ mbar}$  wurden auf diese Weise ausgewertet und werden in Abbildung 5.6a mit der idealen Theorie verglichen. Weitere Vergleiche mit der in Kapitel 5 beschriebenen Grenzschichtkorrektur für eine von der reflektierten Stoßwelle unbeeinflussten Grenzschicht, Methode (a), und einer von der reflektierten Stoßwelle vollständig erfassten Grenzschicht, Methode (b), sind in Abbildung 5.6b ebenfalls dargestellt. Die Korrekturen für Methode (a) und (b) wurden mit Hilfe eines Programms berechnet, das im Wesentlichen auf der von Michael et al. [98] vorgeschlagenen Korrektur basiert. Ein weiterer Vergleich erfolgt mit einer von Michael et al. zur Verfügung gestellten Routine, bei der eine Grenz-



schichtkorrektur berechnet wird, die zwischen den beiden Grenzfällen (a) und (b) liegt.

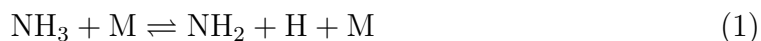
Es zeigte sich, dass die gemessenen Drücke hinter der reflektierten Welle im Mittel um 4.1% größer waren als es die ideale Theorie vorraussagt und damit sogar noch über der Grenzschichtkorrektur nach Methode (b) lagen, die eine mittlere Druckkorrektur von 3.3% im Druckbereich von  $800 \text{ mbar} < p < 2000 \text{ mbar}$  ergab. Methode (a) ergab eine konstante Korrektur von 1.9% und die Ergebnisse von Michael et al. [98] lagen im Mittel bei 2.7%. Die auf Grundlage der gemessenen Drücke adiabatisch korrigierten Temperaturwerte ergaben im Mittel eine Temperaturerhöhung von 1.6% und lagen somit nahe an der von der Grenzschichttheorie vorhergesagten Temperatur, die, je nach Berechnungsmethode, zwischen 0.8 und 1.5% höher als die ideale Temperatur war.

### 5.3.2 Temperaturbestimmung

Während die genaue Bestimmung des absoluten Druckes mit Hilfe der Piezo-Drucksensoren gut möglich war, ist die Überprüfung der Temperatur hinter der reflektierten Welle deutlich schwieriger. In dieser Arbeit wurde versucht, die Temperatur kinetisch zu bestimmen. Dazu wurde der thermische Zerfall zweier bekannter Testsysteme untersucht. Thermische Zerfälle weisen hohe Aktivierungsbarrieren auf und sind daher für solche Messungen besonders geeignet.

#### 5.3.2.1 $\text{NH}_3$ -Zerfall

Der thermische Ammoniak-Zerfall



weist eine hohe Aktivierungsenergie von  $E_A = 391 \text{ kJ/mol}$  [61] auf. Zudem ist der unimolekulare Zerfall bereits häufig untersucht worden, so dass eine breite Datenbasis vorhanden ist, auf die bei der Auswertung zurückgegriffen werden konnte [61, 113–117]. Zur Anpassung der  $\text{NH}_2$ -Konzentrations-Zeit-Profile (experimentelle Daten sind im Anhang A.2 aufgelistet) wurde ein Mechanismus von Davidson et al. [61] benutzt, der zum Teil durch neuere Ausdrücke für die Geschwindigkeitskonstanten aktualisiert wurde (Tabelle 5.1). In allen Fällen gelang es, die

**Tabelle 5.1:** Mechanismus des thermischen Zerfalls von  $\text{NH}_3$  und  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ , Einheiten sind kJ, mol, cm, s und K.

No.	Reaktion	A	$n$	$E_a$
(1)	$\text{NH}_3 + \text{M} \rightleftharpoons \text{NH}_2 + \text{H}$	$2.20 \times 10^{16}$		391 [61]
(2)	$\text{NH}_3 + \text{H} \rightleftharpoons \text{NH}_2 + \text{H}_2$	$6.36 \times 10^5$	2.39	42.5 [118, 119]
(3)	$\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{NH}_2 + \text{M}$	$8.17 \times 10^{16}$		255 [45]
(4)	$\text{CH}_3 + \text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{NH}$	$6.00 \times 10^{12}$		27.9 [45]
(5)	$\text{CH}_3 + \text{NH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{N} + \text{H}$	$4.00 \times 10^{13}$		[120]
(6)	$\text{NH}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{NH} + \text{H} + \text{M}$	$1.20 \times 10^{15}$		318 [121]
(7)	$\text{NH}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{NH} + \text{H}_2$	$1.58 \times 10^{14}$		29.3 [45]
(8)	$\text{NH}_2 + \text{NH} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_2 + \text{H}$	$2.00 \times 10^{13}$		
(9)	$\text{NH}_2 + \text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{NH}$	$1.70 \times 10^{13}$		27.9 [45]
(10)	$\text{NH}_2 + \text{N} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{H} + \text{H}$	$7.20 \times 10^{13}$		[122]
(11)	$\text{NH}_2 + \text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	$5.00 \times 10^{11}$		41.8 [122]
(12)	$\text{NH} + \text{M} \rightleftharpoons \text{N} + \text{H} + \text{M}$	$2.65 \times 10^{14}$		316 [123]
(13)	$\text{NH} + \text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{N}$	$3.60 \times 10^{13}$		1.4 [124]
(14)	$\text{NH} + \text{N} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{H}$	$3.00 \times 10^{13}$		[122]
(15)	$\text{NH} + \text{NH} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{H} + \text{H}$	$5.00 \times 10^{13}$		[123]
(16)	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H} + \text{H} + \text{M}$	$5.00 \times 10^{16}$		209 [122]
(17)	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H} + \text{H}_2$	$5.00 \times 10^{13}$		4.18 [122]
(18)	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{NH} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H} + \text{NH}_2$	$1.00 \times 10^{13}$		4.18 [122]
(19)	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H} + \text{NH}_3$	$1.00 \times 10^{13}$		4.18 [122]
(20)	$\text{N}_2\text{H} + \text{M} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{H} + \text{M}$	$2.00 \times 10^{14}$		83.7 [122]
(21)	$\text{N}_2\text{H} + \text{H} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{H}_2$	$4.00 \times 10^{13}$		12.5 [125]
(22)	$\text{N}_2\text{H} + \text{NH} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{NH}_2$	$5.00 \times 10^{13}$		[122]
(23)	$\text{N}_2\text{H} + \text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{NH}_3$	$5.00 \times 10^{13}$		316 [122]
(24)	$\text{H}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{H} + \text{H} + \text{M}$	$2.19 \times 10^{14}$		401 [126]

gemessenen  $\text{NH}_2$ -Profile allein durch Variation der Temperatur und geringfügiges Anpassen des vorher bestimmten Verstärkungsfaktors ( $G = 240 \pm 10\%$ ) wiederzugeben.

Die auf diese Weise erhaltenen Temperaturen konnten dann mit den berechneten Temperaturen für ein ideales Stoßrohr verglichen werden. In der Abbildung 5.7 ist exemplarisch ein  $\text{NH}_2$ -Profil und die zugehörige Sensitivitätsanalyse dargestellt. Die durchgezogene Kurve entspricht dabei der Simulation, die das Konzentrations-Zeit-Profil am besten repräsentiert. Die ermittelte Temperatur betrug  $T = 3000$  K. Desweiteren sind zwei Simulationen gezeigt, bei denen die Temperatur um  $T \pm 2.5\%$  variiert wurden und die den Einfluss der Temperatur auf das Reaktionssystem verdeutlichen. Man erkennt, dass die Anfangssteigung des Signals durch die Bildung des  $\text{NH}_2$ -Radikals aus Ammoniak dominiert wird. Nach Durchlaufen eines Konzentrationsmaximums gewinnen allerdings die  $\text{NH}_2$ -verbrauchenden bimolekularen Reaktionen



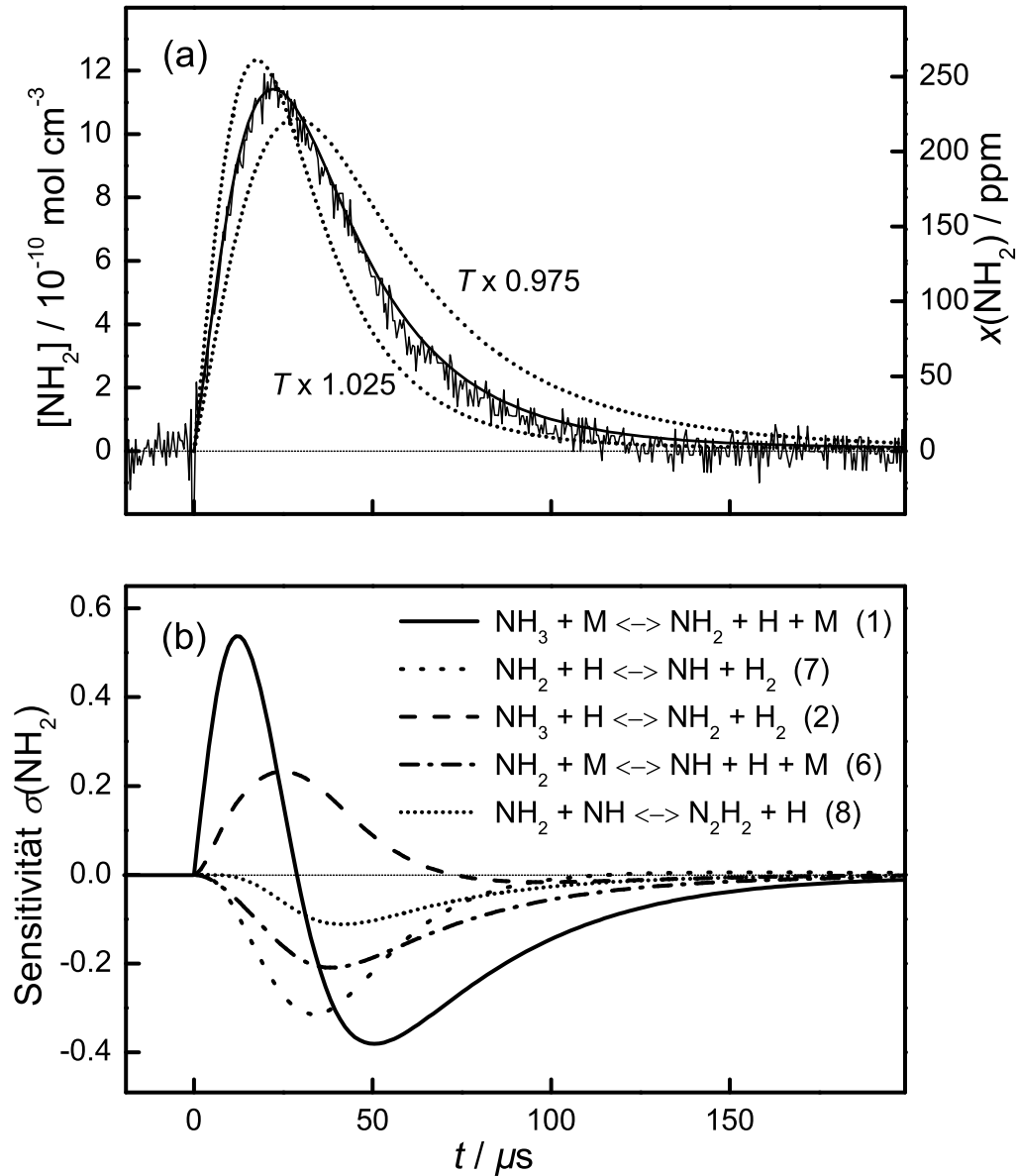
und der unimolekulare Zerfall des Aminoradikals



zunehmend stärker an Bedeutung.

Bei der Auswertung der Experimente wurde so vorgegangen, dass die Lage der simulierten  $\text{NH}_2$ -Maxima durch Variation der Temperatur angepasst wurden und dann die Variation des Verstärkungsfaktors  $G$  zur Anpassung der Signalhöhe (der absoluten Konzentration) diente. Die zugehörigen Sensitivitätsanalysen unterstreichen den Einfluss der Zerfallsreaktion. Reaktion (1) ist zunächst die einzige Reaktion, die zur  $\text{NH}_2$ -Bildung beiträgt. Das bei der thermischen Spaltung des  $\text{NH}_3$  zusätzlich entstehende Wasserstoffatom reagiert zum einen mit dem Ammoniak selbst und liefert auf diese Weise erneut  $\text{NH}_2$  Radikale (Reaktion (2)). Zum anderen reagiert es auch gemäß  $\text{NH}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{NH} + \text{H}_2$  und trägt so zum Abbau des Radikals bei.

Insgesamt wurden zwanzig Messungen in einem Temperaturbereich von  $2350 < T < 3015$  K durchgeführt. Abbildung 5.8 zeigt die Abweichungen der gemessenen Temperatur von den nach der idealen Stoßwellentheorie und der Grenzschichttheorie

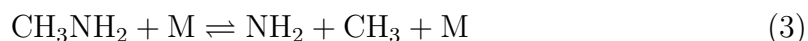


**Abb. 5.7:** Kinetische Bestimmung der Temperatur mit Hilfe des thermischen  $\text{NH}_3$ -Zerfalls.  $\text{NH}_2$ -Konzentrations-Zeit-Profil bei  $T = 3000 \text{ K}$  und  $p = 1.18 \text{ bar}$ ,  $1000 \text{ ppm NH}_3$  in Argon. (a) Durchgezogene Kurven: Experiment und beste Anpassung; gepunktete Kurven: Simulationen mit  $T \pm 2.5\%$ . (b) Sensitivitätsanalyse des Experiments.

berechneten Temperatur. Insgesamt zeigt sich, dass die bestimmte kinetische Temperatur etwa 0.9% unter der idealen Temperatur lag. Die Grenzschichttheorie sagt hingegen, je nach Berechnungsmethode, eine um etwa 0.8 – 1.5% höhere Temperatur voraus. Um zu überprüfen, ob diese Diskrepanz auf einen insgesamt zu ungenauen Arrhenius-Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante von Reaktion (1) zurückgeführt werden kann, wurde die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (1) bei vorgegebener Temperatur variiert. Es ergaben sich Abweichungen in der Geschwindigkeitskonstanten um ca. –15%, um eine Temperaturerhöhung um 0.9%, die der Temperatur nach der idealen Theorie entspricht, auszugleichen. Um eine Temperaturerhöhung auszugleichen, die sich aus der mittleren Grenzschichtkorrektur aus Methode (a) und Methode (b) ergibt und im Mittel um ca. 2.2% höher ist als die ermittelte kinetische Temperatur, ergeben sich Geschwindigkeitskonstanten, die um etwa –32% niedriger liegen. Der angegebene abgeschätzte Fehler für den unimolekularen  $\text{NH}_3$ -Zerfall beträgt nach [61] jedoch lediglich  $\pm 15\%$ .

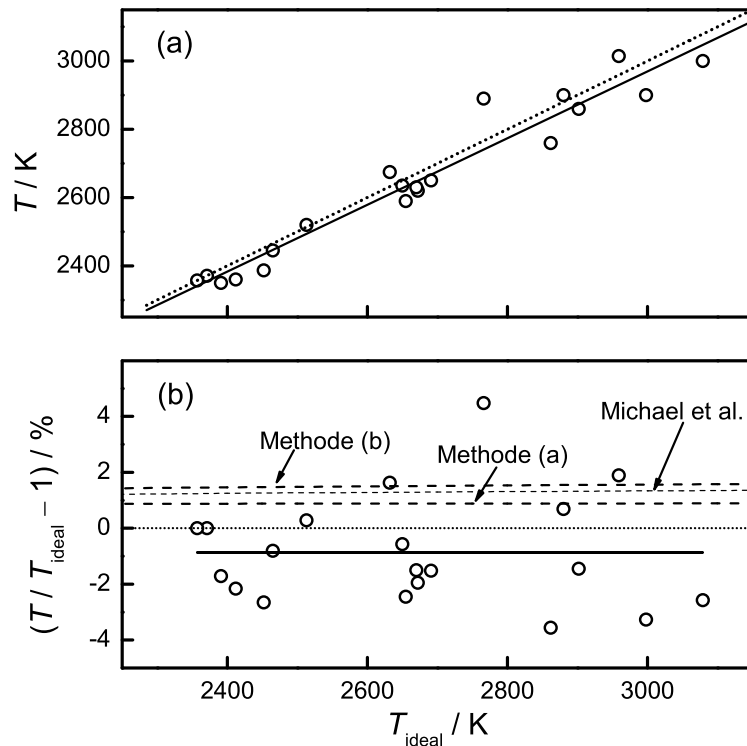
### 5.3.2.2 $\text{CH}_3\text{NH}_2$ -Zerfall

Der thermische Zerfall des Methylamins,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,



bietet ähnlich wie der Zerfall des Ammoniaks die Möglichkeit einer kinetischen Temperaturüberprüfung. Aufgrund der nahezu quantitativen Umsetzung des Methylamins in das  $\text{NH}_2$ - und  $\text{CH}_3$ -Radikal [60] konnte zusätzlich zur Temperaturbestimmung auch eine Aussage über die absolut zu erwartende Konzentration des  $\text{NH}_2$ -Radikals getroffen werden, da die Ausgangskonzentration des Methylamins bekannt war. Bei ausreichend geringer Radikal-Konzentration ließen sich bimolekulare Folgereaktionen so weit unterdrücken, dass praktisch quantitativ  $\text{NH}_2$ -Radikale gebildet wurden.

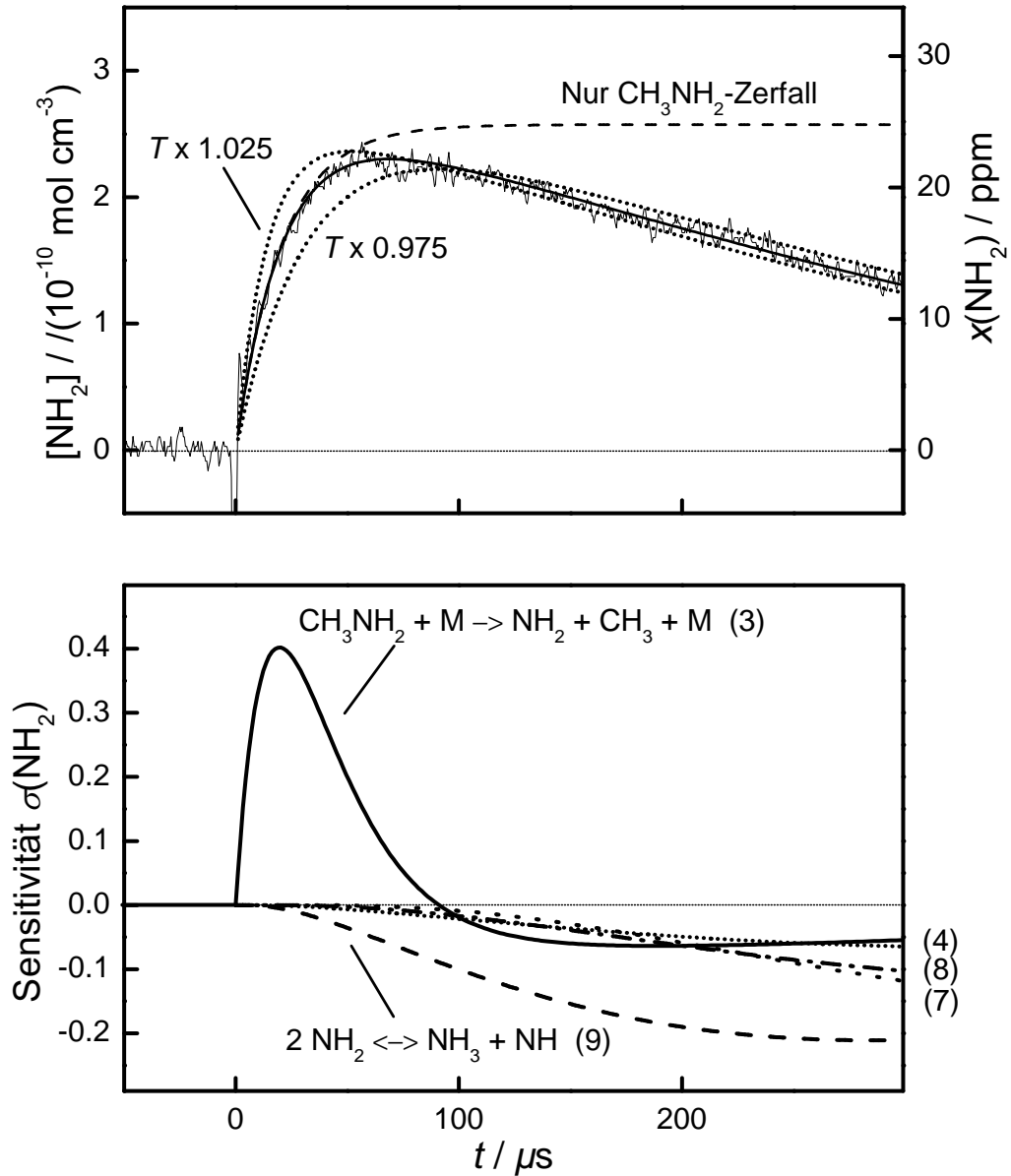
Unter der Annahme, dass die Aktivierungsenergie des Methylaminzerfalls von  $E_a = 255 \text{ kJ/mol}$  [45] hinreichend genug bekannt ist, wurden wiederum die Temperatur und der Verstärkungsfaktor, welcher im Wesentlichen einen Einfluss auf die Gesamtkonzentration hat, variiert (experimentelle Daten sind im Anhang A.3 aufgelistet). Somit konnte gleichzeitig die Genauigkeit des bestimmten Verstärkungsfak-



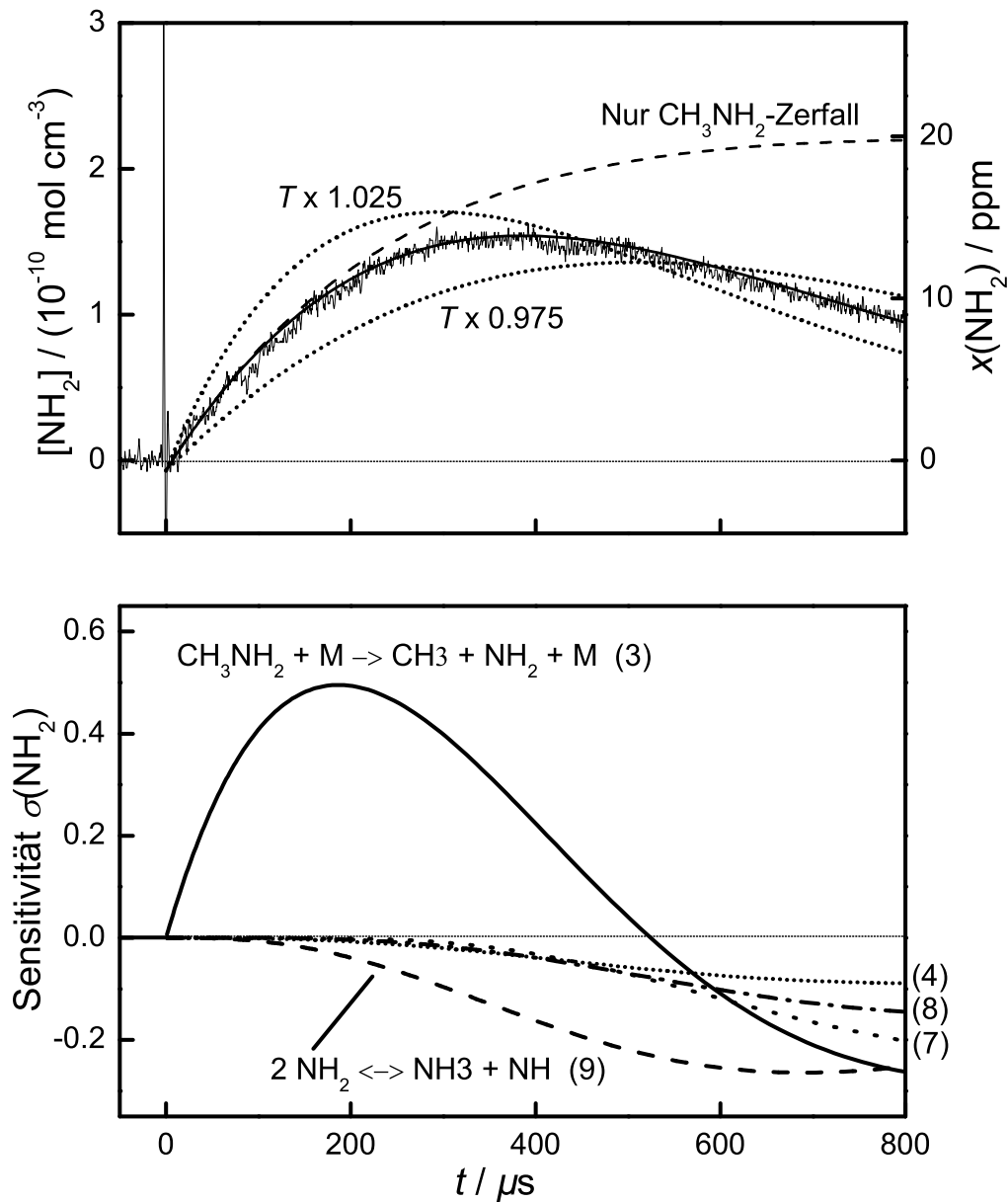
**Abb. 5.8:** Kinetische Temperatur des Ammoniakzerfalls hinter der reflektierten Stoßwelle. (a) Auftragung der kinetischen Temperatur gegen die nach der idealen Theorie zu erwartende Temperatur. (b) Prozentuale Abweichung von der idealen Temperatur. ( $\cdots$ ) Ideale Temperatur; ( $—$ ) oben: lineare Anpassung an die Messwerte, unten: Mittelwert der prozentualen Abweichung der Messwerte; ( $- - -$ ) berechnete Abweichung nach der Grenzschichttheorie; ( $\circ$ ) experimentelle Temperaturwerte.

tors des FM-Spektrometers und des verwendeten Absorptionskoeffizienten für das  $\text{NH}_2$ -Radikal überprüft werden.

Abbildung 5.9 zeigt ein experimentelles  $\text{NH}_2$ -Profil bei  $T = 1842$  K und  $p = 1611$  mbar und bei einem Anfangsstoffmengenanteils des Methylamins von  $x_{\text{CH}_3\text{NH}_2} = 25$  ppm. Die erreichte Konzentration des  $\text{NH}_2$ -Radikals entsprach nahezu 95% der eingesetzten Methylaminkonzentration. Folgereaktionen spielen erst nach ca.  $16 \mu\text{s}$  eine entscheidende Rolle. Ein weiteres Konzentrations-Zeit-Profil bei einer niedrigeren Temperatur von  $T = 1593$  K ist in Abbildung 5.10 dargestellt. Hier ist der unimolekulare Methylaminzerfall deutlich langsamer, so dass die maximale  $\text{NH}_2$ -Ausbeute nur etwa 60% beträgt.

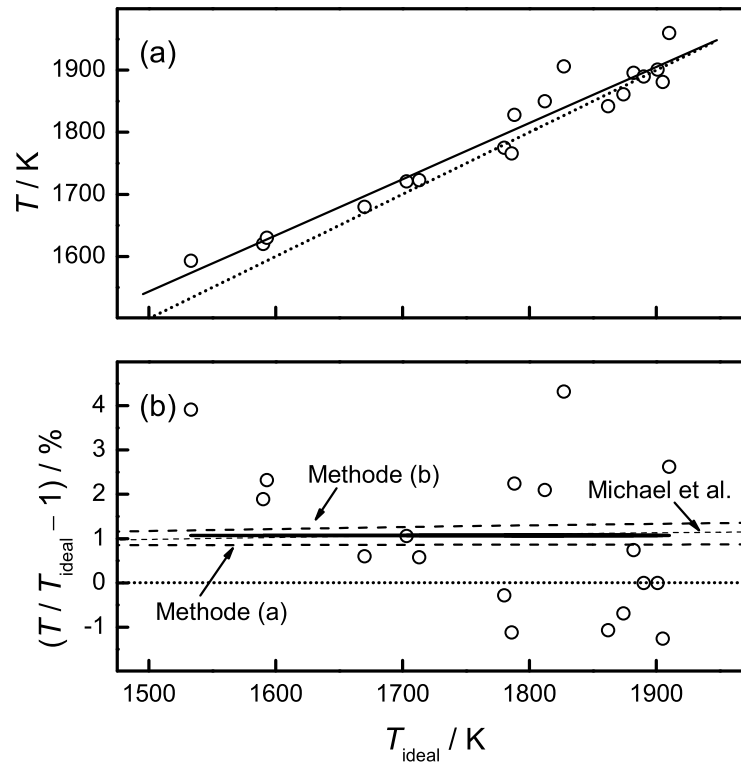


**Abb. 5.9:** Kinetische Bestimmung der Temperatur aus dem Methylaminzerfall.  $\text{NH}_2$ -Konzentrations-Zeit-Profil bei  $T = 1842 \text{ K}$ ,  $p = 1.58 \text{ bar}$  und  $25 \text{ ppm}$  Methylamin in Argon. (a) Durchgezogene Kurven: Experiment und beste Anpassung; gepunktete Kurven: Simulationen bei  $T \pm 2.5\%$ ; gestrichelte Kurve: Simulation des Methylaminzerfalls ohne weitere Folgereaktionen. (b) Sensitivitätsanalyse des Experiments.



**Abb. 5.10:** Kinetische Bestimmung der Temperatur aus dem thermischen Methylaminzerfall.  $\text{NH}_2$ -Konzentrations-Zeit-Profil bei  $T = 1593 \text{ K}$ ,  $p = 1.48 \text{ bar}$  und  $23 \text{ ppm}$  Methylamin in Argon. (a) Durchgezogene Kurven: Experiment und beste Anpassung; gepunktete Kurven: Simulationen bei  $T \pm 2.5\%$ ; gestrichelte Kurve: Simulation des Methylaminzerfalls (Reaktion 22) ohne weitere Folgereaktionen. (b) Sensitivitätsanalyse des Experiments.





**Abb. 5.11:** Kinetische Temperatur des Methylaminzerfalls hinter der reflektierten Stoßwelle. (a) Auftragung der kinetischen Temperatur gegen die nach der idealen Theorie berechnete Temperatur. (b) Prozentuale Abweichung von der idealen Temperatur. ( $\cdots$ ) Ideale Temperatur; ( $\text{—}$ ) oben: lineare Anpassung an die Messwerte, unten: Mittelwert der prozentualen Abweichung der Messwerte; ( $\text{---}$ ) berechnete Abweichung nach der Grenzschichttheorie; (O) experimentelle Temperaturwerte.

Der Mittelwert des Verstärkungsfaktors  $G$ , der für die jeweilige Simulation notwendig war, um das simulierte Konzentration-Zeit-Profil dem Experiment anzupassen, ergab  $G = 231$  und lag damit um ca. 4% unter dem in Abschnitt 4.3.1 ermittelten Wert von  $G = 240 \pm 10$ . Diese sehr gute Übereinstimmung zeigt, dass die verwendeten Werte von  $G$  und  $\sigma$  konsistent sind und dass Adsorptionseffekte an der Stoßrohrwand durch die langen Strömzeiten effektiv ausgeglichen werden konnten.

Die kinetisch bestimmten Temperaturen werden in der Abbildung 5.11 mit den Temperaturen verglichen, die sich nach der idealen Stoßwellen- und der erweiterten Grenzschichttheorie ergeben. Die kinetischen Temperaturen liegen durchschnittlich um 1.0% höher als die idealen Temperaturen und stimmen somit mit den nach der

Grenzschichttheorie vorhergesagten Werten überein. Es ergaben nahezu identische Werte mit der nach Michael et al. [98] eingesetzten Korrektur.

## 5.4 Diskussion

Die Auswertung der Drucksensoren ergab, dass die Drücke systematisch über den nach der idealen Theorie bestimmten Drücken liegen. Eine adiabatische Korrektur der ideal berechneten Temperatur ergibt demnach auch eine positive Abweichung der Temperatur hinter der reflektierten Welle. Die Abweichungen vom idealen Verhalten sind mit 3.5% signifikant größer als die Genauigkeit der Druckmessung, die mit  $< 1\%$  abgeschätzt werden kann. Insgesamt zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit den nach der Grenzschichttheorie berechneten Werten.

Die Validierungsexperimente mit Methylamin als  $\text{NH}_2$ -Muttermolekül weisen ebenfalls auf höhere Temperaturen hinter der reflektierten Welle hin und zeigen eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten nach der Grenzschichttheorie. Im Mittel ergibt sich im untersuchten Temperaturbereich von 1400 – 2000 K eine Temperaturabweichung von 1.0% in sehr guter Übereinstimmung mit der Temperaturkorrektur aufgrund der Grenzschichttheorie, die je nach angewandter Methode zwischen 0.85 – 1.25% beträgt.

Die Experimente mit Ammoniak bei Temperaturen von 2300 bis 3100 K zeigen jedoch ein andere Tendenz. Die experimentell ermittelten Werte liegen um ca. 0.9% unter den Werten nach der idealen Theorie und im Mittel um ca. 2.2% unter den Werten der Grenzschichttheorie. Um diese Abweichungen zu erklären, müsste man Geschwindigkeitskonstanten für den Ammoniakzerfall annehmen, die etwa 15% bzw. 32% unter den Literaturwerten liegen. Generell muss aber berücksichtigt werden, auf welche Weise die Bestimmung der Zerfallsreaktionen erfolgte. Der in den Validierungsexperimenten benutzte Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante für den Ammoniakzerfall ist aus [61] entnommen. Die Reaktion wurde bereits in einer älteren Arbeit von Davidson et al. hinter reflektierten Stoßwellen untersucht, wobei keine Grenzschichtkorrekturen vorgenommen wurden. Unter der Annahme, dass die Temperaturen in der Arbeit von Davidson et al. deshalb systematisch um etwa

0.8%<sup>1</sup> zu niedrig sind, würde sich eine Aktivierungsenergie ergeben, die um 0.8% größer gewesen wäre. Die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten wären im interessierenden Temperaturbereich um etwa 14% geringer gewesen, was wiederum zu etwas höheren Temperaturen der in dieser Arbeit bestimmten kinetischen Temperatur geführt hätte. Berücksichtigt man zudem den von Davidson et al. angegebenen Fehler von  $\pm 15\%$  ergeben sich Fehlerbalken, die die Vorhersage der Grenzschichttheorie nahezu einschließen.

Eine entsprechende Korrektur der Geschwindigkeitskonstanten des Methylaminzerfalls ergibt ein ähnliches Bild. Bei dem von Votsmeier et al. in zwei verschiedenen Arbeiten hinter reflektierten Stoßwellen untersuchten Methylaminzerfall [45, 60] ergibt eine Temperaturkorrektur nach der Grenzschichttheorie von etwa 0.7% Geschwindigkeitskonstanten für den Methylaminzerfall, die um etwa 11% niedriger liegen. Korrigierte man die Geschwindigkeitskonstanten des Methylaminzerfalls entsprechend, hätten sich zur Datenanpassung aus dieser Arbeit Temperaturen ergeben, die ca. 1.5% über der ideal berechneten Temperatur liegen würden und eine Grenzschichtkorrektur in jedem Fall bestätigt hätten.

Insgesamt lässt sich also festhalten, dass sowohl die Ergebnisse der Druckmessungen als auch die kinetischen Messungen die notwendige Temperaturkorrektur nach der Grenzschichttheorie bestätigen. Daher wurden die in dieser Arbeit nach der idealen Theorie ermittelten Drücke und Temperaturen immer nach der Methode von Michael et al. [98], die eine Korrektur zwischen den beiden Grenzfällen der Methoden (a) und (b) voraussagt, korrigiert.

---

<sup>1</sup>Bei dieser Abschätzung wurde die Dimension des verwendeten Stoßrohres von  $\approx 15$  cm berücksichtigt.

# Kapitel 6

## Photolyse von Glyoxal

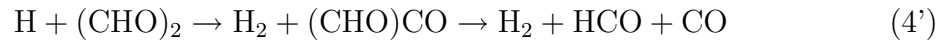
### 6.1 Hochtemperatur HCO-Quellen

Die Untersuchung von HCO-Reaktionen bei hohen Temperaturen erweist sich aufgrund der hohen Reaktivität und thermischen Instabilität des Radikals und der damit verbundenen geringen Lebensdauer und geringen Konzentration als schwierig. Während das Problem der geringen Konzentrationen durch ein empfindliches Nachweissystem bewältigt werden kann (im Rahmen dieser Arbeit durch die FM-Spektroskopie), gestaltet sich die Wahl eines geeigneten Vorläufermoleküls als schwierig. Bisher war der HCO-Nachweis auf das Formaldehydsystem beschränkt. HCO wurde entweder durch Photolyse oder durch die direkte Pyrolyse des Formaldehyds erzeugt [22, 23]. Bei einem Druck von  $p = 1$  bar und einer Temperatur von  $T = 1000$  K beträgt die Lebensdauer des Radikals aufgrund des schnellen unimolekularen Zerfalls nur  $\tau \approx 4 \mu\text{s}$  und liegt damit relativ nah an der Zeitauflösung, die üblicherweise in Stoßwellenapparaturen erreicht werden kann. Diese liegt in der Größenordnung von  $0.5 - 2 \mu\text{s}$  und wird durch die Schwingungsrelaxation des HCO-Radikals bei Photolyseexperimenten und durch die Zeit, die die Stoßwelle benötigt, um die Breite des Detektionslasers zu durchlaufen, begrenzt. Um die Lebenszeit des Radikals hinter Stoßwellen zu verlängern ist es daher notwendig, das Radikal durch weitere Reaktionen ständig nachzubilden. Im Falle des Formaldehydsystems wird dies über die folgenden Kettenreaktionen erreicht, in der Formaldehyd durch

H-Atome in HCO-Radikale umgewandelt wird:



In dieser Arbeit wurde die Photolyse von Glyoxal ((CHO)<sub>2</sub>) als neue HCO-Hochtemperaturquelle für die Stoßwellenanwendung eingesetzt. Neben HCO entstehen bei der Photolyse von Glyoxal bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 193$  nm auch H-Atome, welche wiederum mit dem Glyoxal in einer Abstraktionsreaktion reagieren und das instabile Zwischenprodukt (CHO)CO bilden:

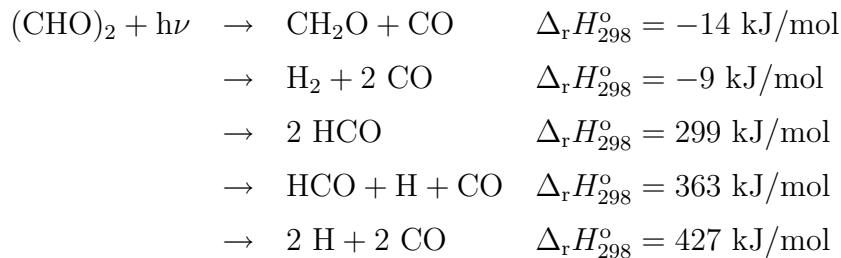


Da der Zerfall des (CHO)CO sehr schnell und innerhalb der Zeitauflösung des Experiments erfolgt [20], verhält sich Reaktion (4') ähnlich wie Reaktion (3) und liefert permanent HCO-Radikale nach.

In dieser Arbeit wurde die Photolyse des Glyoxals bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 193$  nm sowohl bei Zimmertemperatur als auch hinter Stoßwellen bei Temperaturen von  $769 \text{ K} < T < 1107 \text{ K}$  untersucht.

## 6.2 Produktkanäle

Bei Photolysewellenlängen von  $\lambda = 193$  nm ( $E_{\text{Photolyse}} = 620$  kJ/mol) sind die folgenden photolytischen Zerfallsprozesse thermodynamisch möglich:



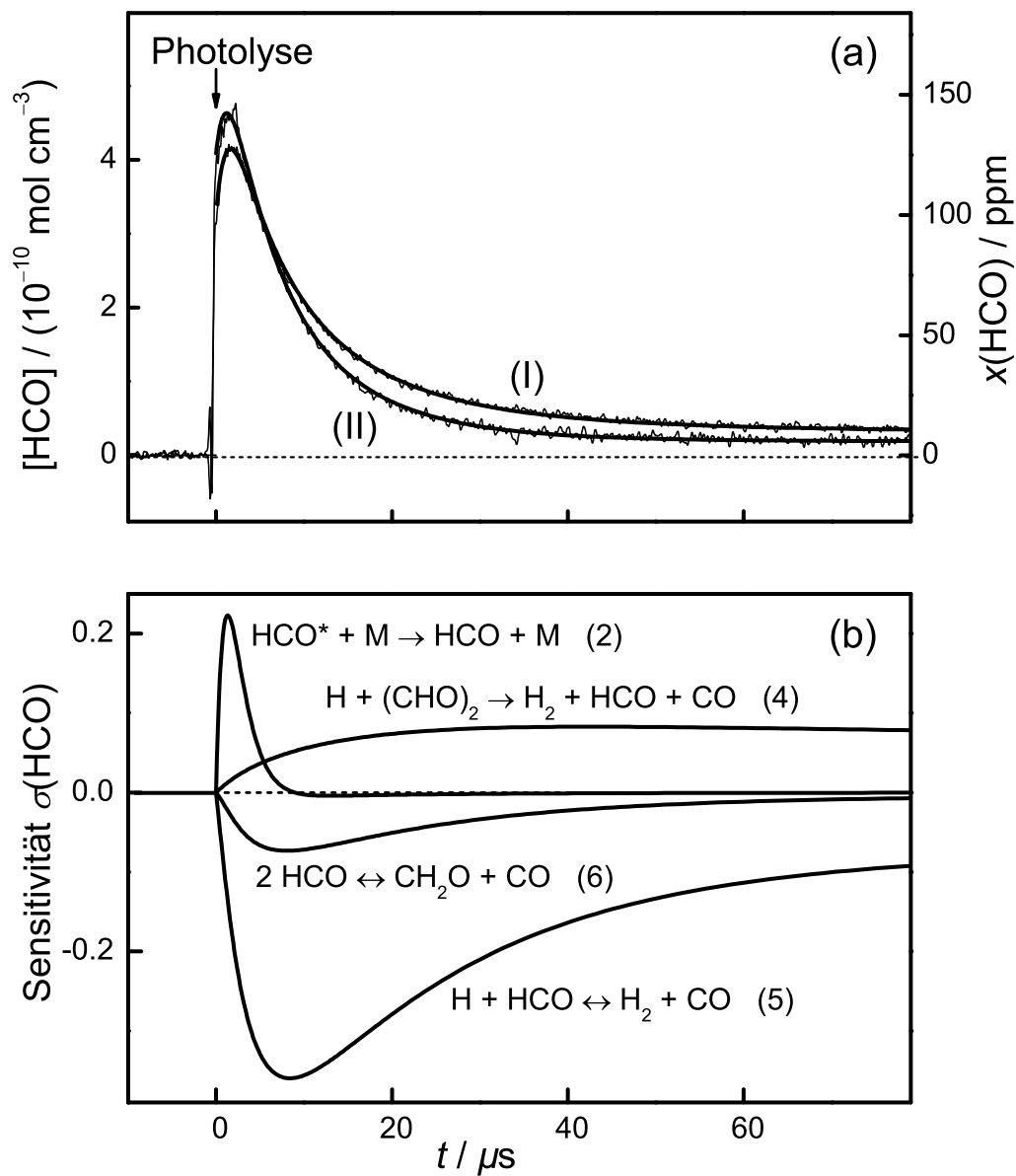
Für die Photolyse bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 390$  nm wurde eine HCO-Quantenausbeute von  $\phi \approx 2$  gefunden [127]. Mit steigender Photolyseenergie nimmt die HCO-Quantenausbeute aufgrund der energetischen Erreichbarkeit weiterer Dissoziationskanäle ab. Sie beträgt bei  $\lambda = 308$  nm lediglich  $\phi = (0.69 \pm 0.29)$

und bei  $\lambda = 193$  nm noch  $\phi = (0.42 \pm 0.21)$  [71]. Obwohl quantitative H-Ausbeuten bisher nicht gemessen wurden, kann angenommen werden, dass die H-Atom-Ausbeute mit kürzerer Wellenlänge auf Kosten der HCO-Ausbeute ansteigt. Die zu erwartende hohe H-Ausbeute in Kombination mit dem hohen Absorptionsquerschnitt von  $\sigma((\text{CHO})_2, 193 \text{ nm}) = 4.8 \times 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{Molekül}$  [71] lässt darauf schließen, dass Glyoxal eine hervorragende Hochtemperaturquelle für HCO-Radikale ist. Im Vergleich zum Glyoxal ist die bisher meist verwendete Photolyse von Formaldehyd ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) deutlich ungünstiger. Bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 308$  nm liefert sie zwar ebenfalls HCO und H-Atome mit einer hohen Quantenausbeute von  $\phi = 0.8$  [128], ist aufgrund des geringeren Absorptionsquerschnitts von  $\sigma(\text{CH}_2\text{O}, 308 \text{ nm}) = 1.4 \times 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{Molekül}$  [128] insgesamt weniger gut als HCO-Vorläufermolekül geeignet.

### 6.3 Experimente bei $T = 295$ K

Das HCO-Radikal wurde bei Zimmertemperatur nach Photolyse von Glyoxal in Argon bei Drücken um  $20 \text{ mbar} < p < 525 \text{ mbar}$  detektiert. Die Anfangsglyoxalkonzentrationen wurden im Bereich von  $8 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^3 < [(\text{CHO})_2]_0 < 4 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$  variiert (experimentelle Daten sind im Anhang A.4 aufgelistet). Abbildung 6.1 zeigt zwei HCO-Profile, die beim selben Gesamtdruck von  $p = 80 \text{ mbar}$ , aber unterschiedlicher Gesamtkonzentration, aufgenommen wurden. Für das höher konzentrierte Experiment mit 2.8% Glyoxal wurde die Leistung des Excimer-Lasers so erniedrigt, dass die anfängliche HCO-Konzentration näherungsweise mit der HCO-Ausbeute beim Experiment mit 1.6% Glyoxal übereinstimmte. Die Photolyse der Reaktionsmischung erzeugt "instantan" HCO-Radikale, deren Konzentration durch eine weitere Nachbildung in den ersten  $\mu\text{s}$  noch zunimmt. Wie bei der Photolyse des Formaldehyds [22, 62] kann dieser anfängliche Anstieg auf eine langsame Relaxation von zunächst angeregt gebildeten  $\text{HCO}^*$ -Radikalen in den Grundzustand zurückgeführt werden. Diese Relaxation kann mit Hilfe der folgenden einfachen Relaxationsreaktion

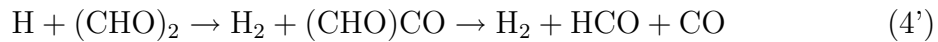




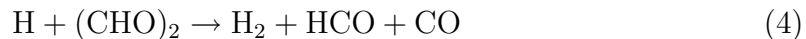
**Abb. 6.1:** Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion (4),  $\text{H} + (\text{CHO})_2$ , bei Zimmertemperatur. (a) 8-fach gemitteltetes Konzentrations-Zeit-Profil für zwei Photolyseexperimente bei  $T = 295$  K,  $p = 80$  mbar und Anfangsglyoxalmolenbrüchen von (I) 2.8% and (II) 1.6% in Argon. (b) Sensitivitätsanalyse für Experiment (I).

beschrieben werden. Durch das Anpassen der Anfangssteigung und des beobachteten HCO-Maximums wurde eine durchschnittliche Relaxationsgeschwindigkeitskonstante von  $k_7 = 1.6 \times 10^{11} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$  und ein Anfangsverhältnis  $[\text{HCO}^*]_0 / [\text{HCO}]_0 \approx 1$  erhalten. Beide Werte liegen in ähnlichen Größenordnungen wie für das Formaldehydsystem vor [22]. Darüberhinaus stimmte die experimentell ermittelte Gesamtkonzentration  $[\text{HCO}]_0^{\text{total}} = [\text{HCO}]_0 + [\text{HCO}^*]_0$  auf 30% genau mit einer Abschätzung der HCO-Ausbeute basierend auf den Energiefluss des PhotolyseLasers und einer Quantenausbeute von  $\phi(\text{HCO}) \approx 0.42$  überein.

Dem anfänglichen Relaxationsprozess folgt ein schneller HCO-Verbrauch, der nicht alleine der Selbstreaktion zweier HCO-Radikale (Reaktion (6)) zugeschrieben werden kann. Vielmehr ist der starke HCO-Abfall ein Hinweis auf die Reaktion (5),  $\text{H} + \text{HCO}$ , und damit auf die hohe H-Ausbeute. Eine weitere Reaktion, die bei einer hohen H-Atom-Konzentration eine Rolle spielt, ist die HCO-nachliefernde Reaktion (4'):



Messungen von Orlando und Tyndall [20] zeigten, dass das zunächst gebildete  $(\text{CHO})\text{CO}$  schnell zerfällt. Bei Zimmertemperatur und Drücken zwischen  $175 \text{ Torr} < p < 700 \text{ Torr}$  findet die Reaktion im Niederdruckbereich des unimolekularen Zerfalls mit einer Geschwindigkeitskonstanten pseudo-1. Ordnung von  $k = 3.5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  bei  $p = 700 \text{ Torr}$  statt. Diese Reaktionsgeschwindigkeit entspricht einer Lebensdauer von  $58 \text{ ns} < \tau < 1400 \text{ ns}$  bei Drücken von  $500 \text{ mbar} < p < 20 \text{ mbar}$ . Dies bedeutet, dass Reaktion (4') im Rahmen dieser Arbeit als direkte HCO-nachliefernde Reaktion angesehen werden kann:



Weitere Reaktionen des angeregten  $\text{HCO}^*$ -Radikals,  $\text{H} + \text{HCO}^*$  oder  $\text{HCO} + \text{HCO}^*$  und  $\text{HCO}^* + \text{HCO}^*$ , wurden ebenfalls im Reaktionsmechanismus berücksichtigt. Aufgrund des geringen Einflusses dieser Reaktionen auf das gesamte Reaktionsprofil wurden vereinfachend dieselben Geschwindigkeitskonstanten wie für das sich im thermischen Gleichgewicht befindliche HCO-Radikal angenommen. In Tabelle 6.1 sind die wichtigsten Reaktionen nochmals zusammengefasst.

Wie in Abbildung 6.1 zu erkennen ist, führt die stetige HCO-Nachbildung durch Reaktion (4) zu HCO-Plateaus. Wie erwartet, steigt die Plateaukonzentration mit



**Tabelle 6.1:** Für die Simulation der HCO-Profile bei  $T = 295$  K verwendete Mechanismus. Einheiten von  $k$  in  $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ .

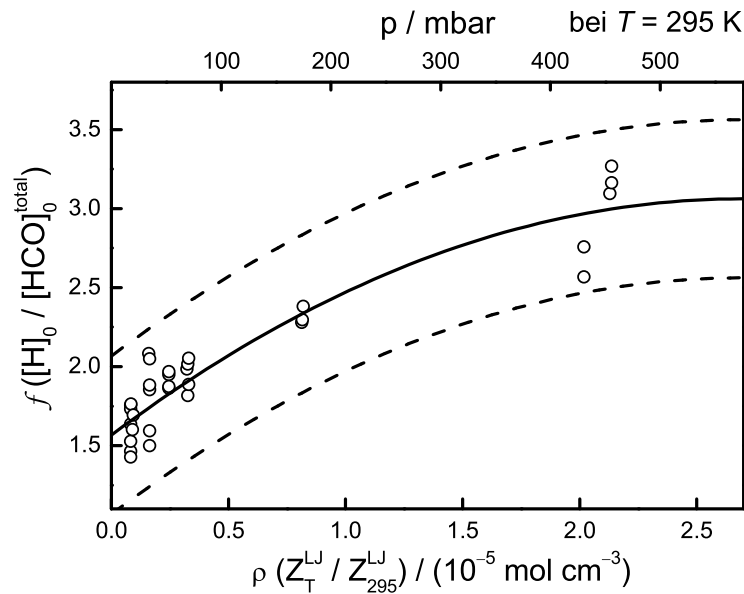
No.	Reaktion	$k(295 \text{ K})$	Literatur
(1)	$\text{HCO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{CO}$	$3.55 \times 10^{12}$	diese Arbeit
(3)	$\text{H} + \text{CH}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{HCO}$	$2.40 \times 10^{10}$	[129, 130]
(4)	$\text{H} + (\text{CHO})_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{HCO} + \text{CO}$	$3.6 \times 10^{10}$	diese Arbeit
(5)	$\text{H} + \text{HCO} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}$	$1.1 \times 10^{14}$	[22, 23]
(6)	$\text{HCO} + \text{HCO} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{CO}$	$2.7 \times 10^{13}$	[23, 131]
(7)	$\text{HCO}^* + \text{M} \rightarrow \text{HCO} + \text{M}$	$1.6 \times 10^{11}$	diese Arbeit
(9)	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{OH}$	$4.3 \times 10^{13}$	[132]
(10)	$\text{OH} + (\text{CHO})_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HCO} + \text{CO}$	$6.4 \times 10^{12}$	[133]
(11)	$\text{HCO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H} + \text{OH} + \text{CO}_2$	$3.0 \times 10^{13}$	[134]

steigender Glyoxalkonzentration an. Da die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (5) gut bekannt ist, war es möglich, sowohl die H-Atom Photolyseausbeute, als auch die Geschwindigkeitskonstante von Reaktion (4) aus den HCO-Konzentrations-Zeit-Profilen zu ermitteln. Die Sensitivitätsanalyse in Abbildung 6.1b zeigt, dass die HCO-Abnahme bei mittleren Reaktionszeiten hauptsächlich durch Reaktion (5) (und damit durch die H-Atom Konzentration) bestimmt wird, wohingegen die Reaktion (4) die HCO-Plateaukonzentration bei hohen Reaktionszeiten bestimmt. Aus den Experimenten konnte folgende Geschwindigkeitskonstante für Reaktion (4) ermittelt werden:

$$k_4(295 \text{ K}) = (3.6 \pm 0.3) \times 10^{10} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Hier entspricht der Fehler dem  $2\sigma$ -Fehler des Mittelwertes von 32 Messungen.

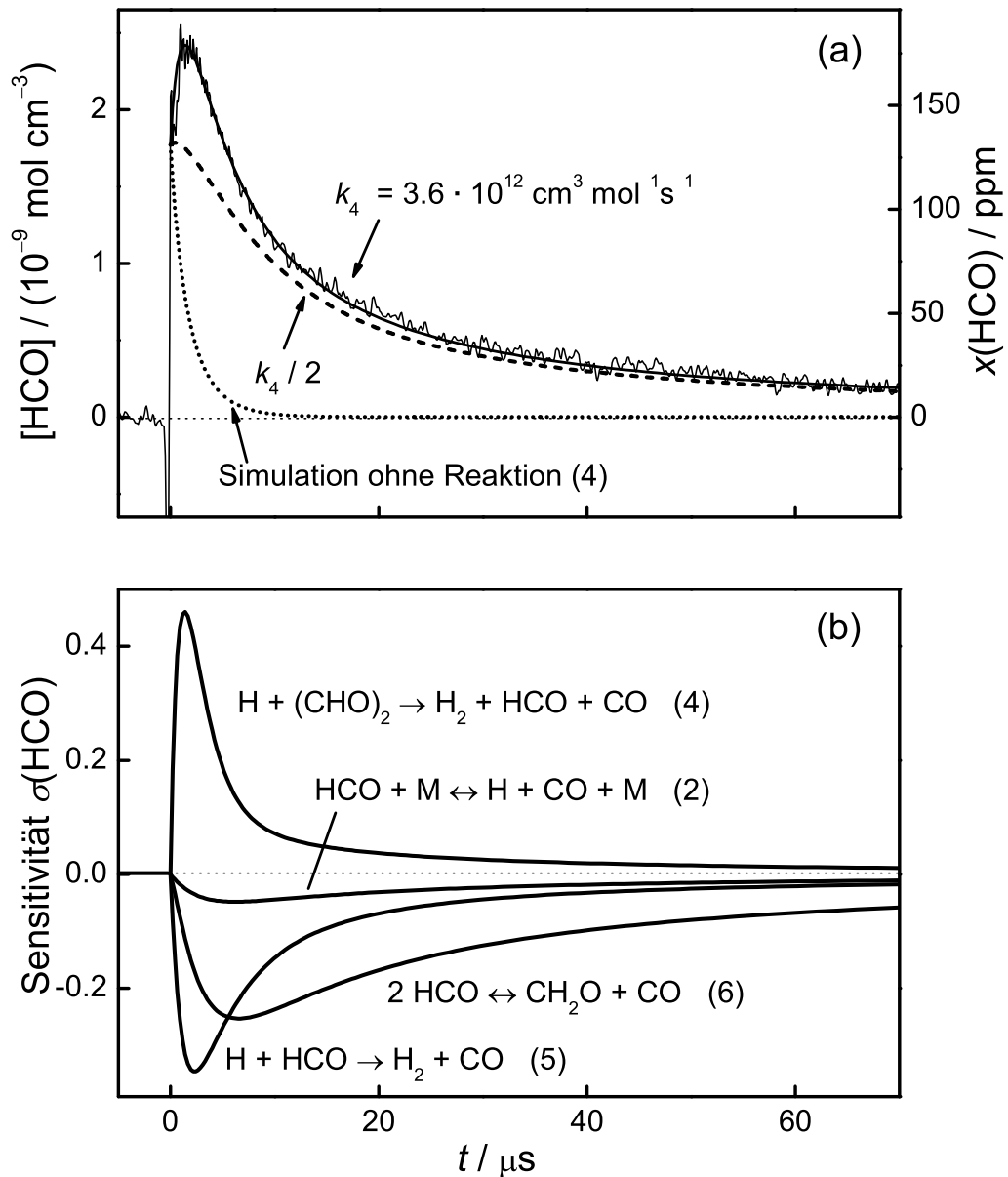
Zudem gelang es, basierend auf den ermittelten Anfangskonzentrationen von  $[\text{HCO}]_0$ ,  $[\text{HCO}^*]_0$  und  $[\text{H}]_0$ , das Verhältnis  $f = [\text{H}]_0 / [\text{HCO}]_0^{\text{total}}$  zu spezifizieren. Wie in Abbildung 6.2 gezeigt ist, wurde eine Abhängigkeit des Verhältnisses  $f$  von der absoluten Dichte gefunden. Bei Zimmertemperatur steigt das Verhältnis von  $f \approx 1.6$  bei  $\rho = 8 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}$  auf  $f \approx 3.0$  bei  $\rho = 2 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$  an.



**Abb. 6.2:** 193 nm Photolyse von Glyoxal. H-Atom Ausbeute in Abhängigkeit vom absoluten Druck  $p$  (obere abzisse, bei Zimmertemperatur) und von der, mit der normierten Lennard-Jones Stoßzahl korrigierten, Dichte (untere abzisse). Die gestrichelten Kurven geben die Fehlergrenzen von  $f \pm 0.5$  an.

## 6.4 Hochtemperaturexperimente

Das HCO-Radikal wurde in 17 Experimenten nach der Photolyse von Mischungen mit 0.39% – 1.17% Glyoxal in Argon bei Temperaturen von  $769 \text{ K} < T < 1107 \text{ K}$  hinter reflektierten Stoßwellen ( $0.82 \text{ bar} < p < 1.84 \text{ bar}$ ) nachgewiesen (experimentelle Daten sind im Anhang A.5 aufgelistet). Während die niedrigste erreichbare Temperatur durch den Betriebsbereich der Stoßwellenapparatur begrenzt wurde, ist die Obergrenze bei  $T \approx 1100 \text{ K}$  durch den einsetzenden thermischen Zerfall des Glyoxals, der etwa bei  $T \approx 1100 \text{ K}$  zunehmend an Bedeutung gewinnt [135], festgelegt. Ein typisches Experiment bei einer Temperatur von  $T = 801 \text{ K}$  und  $p = 0.9 \text{ bar}$  ist zusammen mit der Sensitivitätsanalyse in Abbildung 6.3 dargestellt. Die Photolyse der Anfangsmischung von 1.0% Glyoxal in Argon erfolgte mit einer Zeitverzögerung von  $t = 40 \mu\text{s}$  relativ zur Ankunftszeit der reflektierten Welle erzeugt “sofort“ HCO-Radikale, deren Konzentration innerhalb der ersten  $\mu\text{s}$  noch

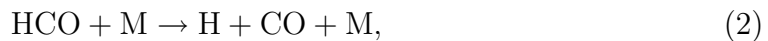
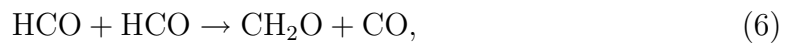


**Abb. 6.3:** Hochtemperaturbestimmung der Geschwindigkeitskonstanten von Reaktion (4),  $\text{H} + (\text{CHO})_2$ . Konzentrations-Zeit-Profil (a) und Sensitivitätsanalyse (b) für ein Experiment bei  $T = 801 \text{ K}$ ,  $p = 900 \text{ mbar}$  und 1% Glyoxal in Argon. (a) Durchgezogene Kurven: Experiment und bester Fit; gestrichelte Kurve: Simulation mit  $k_4/2$ ; gepunktete Kurve: Simulation ohne Reaktion (4).

weiter ansteigt. Im Gegensatz zu den Messungen bei Zimmertemperatur ist dieser Konzentrationsanstieg nicht auf die Schwingungsrelaxation von angeregtem  $\text{HCO}^*$  zurückzuführen, die unter diesen Bedingungen in weniger als einer  $\mu\text{s}$  abgeschlossen ist [136], sondern ist eine direkte Auswirkung der  $\text{HCO}$ -nachbildenden Reaktion (4). Die gepunktete Kurve in Abbildung 6.3 zeigt eine Simulation des  $\text{HCO}$ -Profils unter Ausschluss dieser Reaktion. Wie zu erkennen ist, wäre die Lebensdauer der  $\text{HCO}$ -Radikale aufgrund der schnellen Reaktion mit H-Atomen sehr kurz.

Die experimentellen  $\text{HCO}$ -Konzentrations-Zeit-Profile bei hohen Temperaturen wurden unter der Annahme, dass die H-Atom Ausbeute durch den Photolyseprozess gemäß des vorher bestimmten Verhältnisses  $f = [\text{H}]_0 / [\text{HCO}]_0^{\text{total}}$  wiedergegeben werden kann, ausgewertet. Passende  $f$ -Werte wurden aus einer Auftragung von  $f$  gegen die um die (normalisierte) Lennard-Jones (LJ) Stoßzahl korrigierte Dichte  $\rho(Z_{\text{T}}^{\text{LJ}}/Z_{295\text{ K}}^{\text{LJ}})$  (Abbildung 6.2) bestimmt [137]. Die zur Berechnung der LJ-Stoßzahl benötigte LJ-Potentialtiefe wurde auf Grundlage der Werte für Ar und  $(\text{CHO})_2$  mit  $\varepsilon_{\text{LJ}} = 200\text{ K}$  abgeschätzt. Für die in den Experimenten auftretenden Temperaturen und Dichten ergaben sich Werte von  $2.8 < f < 3.1$ . Aufgrund der schnellen Relaxation des  $\text{HCO}^*$  konnte die  $[\text{HCO}]_0^{\text{total}}$ -Anfangskonzentration direkt aus dem Beginn des  $\text{HCO}$ -Profils bestimmt werden. Um die Simulation dem gemessenen Profil anzupassen, wurde die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (4) variabel eingesetzt.

Die erhaltenen  $\text{HCO}$ -Konzentrations-Zeit-Profile wurden auf Grundlage eines Formaldehydmechanismus von Friedrichs et al. [23] simuliert. Um weitere, weniger wichtige Reaktionen 2. Ordnung, zu berücksichtigen, wurde der GRI-3.0-Mechanismus [31] als Grundmechanismus hinzugenommen. Die Geschwindigkeitskonstanten der folgenden wichtigen Reaktionen



wurden aus dem Formaldehydmechanismus von Friedrichs et al. [23] übernommen und sind in Tabelle 6.2 zusammen mit anderen wichtigen Reaktionen für das  $\text{HCO}$ -System dargestellt.

**Tabelle 6.2:** Teil des für die Simulation der HCO-Profile bei hohen Temperaturen verwendeten Mechanismus. Einheiten in kJ, mol, cm, s und K. Zusätzlich zu den angegebenen Reaktionen wurde der komplette GRI-3.0-Mechanismus [31] als Grundmechanismus angenommen.

No.	Reaktion	A	n	$E_a$	T
(1)	$\text{HCO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{CO}$	$3.7 \times 10^{13}$		13	739 – 1108 diese Arbeit
(2)	$\text{HCO} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H} + \text{CO} + \text{M}$	$4.0 \times 10^{13}$		65.0	835 – 1230 [22]
(3)	$\text{H} + \text{CH}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{HCO}$	$5.74 \times 10^7$	1.9	11.5	250 – 5000 [129, 130]
(4)	$\text{H} + (\text{CHO})_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{HCO} + \text{CO}$	$5.5 \times 10^{13}$		18	295 – 1107 diese Arbeit
(5)	$\text{H} + \text{HCO} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}$	$1.1 \times 10^{14}$			295 – 2100 [22, 23]
(6)	$\text{HCO} + \text{HCO} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{CO}$	$2.7 \times 10^{13}$			295 – 2100 [23, 131]
(8)	$\text{HCO} + (\text{CHO})_2 \rightarrow \text{products}$	$k_4/40$			700 – 1150 abgeschätzt
(9)	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{OH}$	$8.4 \times 10^{13}$		2.7	700 – 1150 [31]
(10)	$\text{OH} + (\text{CHO})_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HCO} + \text{CO}$	$1.3 \times 10^{13}$			700 – 1150 abgeschätzt
(11)	$\text{HCO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H} + \text{OH} + \text{CO}_2$	$3.0 \times 10^{13}$			300 – 2500 [134]

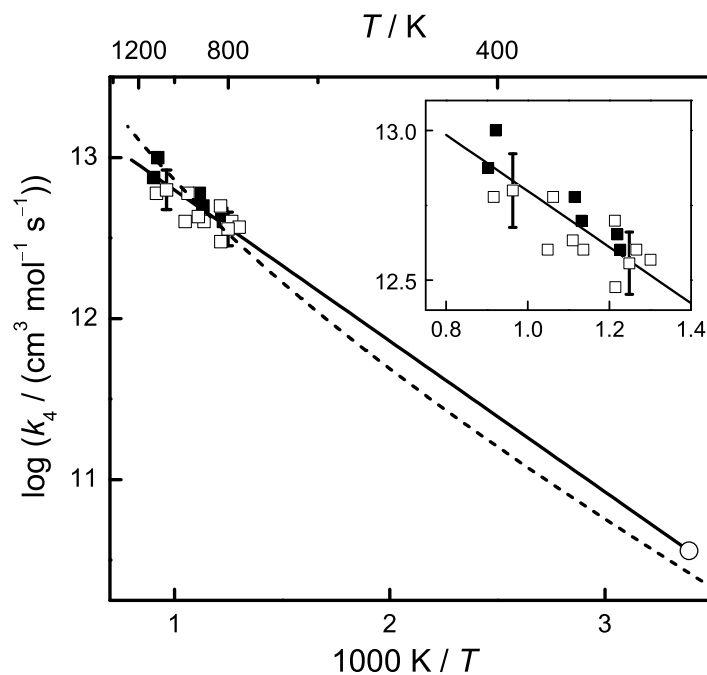
Während die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion (5) und (6) nahe empfohlener Werte von Tsang und Hampson beziehungsweise der IUPAC liegen [134, 138], ist der Wert für den unimolekularen Zerfall des HCO-Radikals ungefähr um den Faktor 2 geringer als der Wert von Timonen et al. [139], welcher üblicherweise in Reaktionsmechanismen für die Kohlenwasserstoffoxidation eingesetzt wird. Der hier verwendete Wert von Friedrichs et al. [23] steht in guter Übereinstimmung mit direkten Messungen von Krasnoperov et al. [25]. Die kürzlich von Hippler et al. [24, 140] angegebenen Hochdruckdaten für den unimolekularen Zerfall favorisieren hingegen die schnellere Geschwindigkeitskonstante von Timonen et al. Aufgrund eines isolierten Resonanzmodells zeigten Hippler et al. [24, 140], dass die experimentellen Abweichungen auf einen schwachen Falloff-Effekt des unimolekularen HCO-Zerfalls zurückgeführt werden können. Ihr Modell liefert das Ergebnis, dass die experimentellen  $k$ -Werte mit  $[M]^{0.87}$  skalieren und somit alle experimentellen Daten im Rahmen ihrer Genauigkeit übereinstimmen. Da die validierten Ergebnisse von Friedrichs et al. [22, 23] auf vergleichbaren Temperaturen und Drücken, wie sie auch in dieser Arbeit eingesetzt wurden basieren, ist davon auszugehen, dass die angegebenen Geschwindigkeitskonstanten in Tabelle 6.2 den HCO-Zerfall hinreichend genau beschreiben.

Bei der Auswertung beobachtete verbleibende positive Abweichungen des simulierten Signals zu längeren Reaktionszeiten wurden dem Einfluss einer zusätzlichen HCO-verbrauchenden Reaktion



zugeschrieben. Typischerweise lag die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion, die für eine gute Beschreibung des experimentellen Profils nötig war konstant bei  $k_8 = k_4/40$ . Die zugehörige Sensitivitätsanalyse (Abbildung 6.3b) macht deutlich, dass die Auswertung eine empfindliche Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten von Reaktion (4) ermöglichte. Eine Simulation mit einer halb so großen Geschwindigkeitskonstanten (gestrichelte Kurve in Abbildung 6.3a) zeigt eine deutliche Abweichung vom Experiment.

Die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten für Reaktion (4) bei hohen Temperaturen sind zusammen mit der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der Messungen bei Zimmertemperatur in Abbildung 6.4 dargestellt. Die unterschiedlichen Symbo-



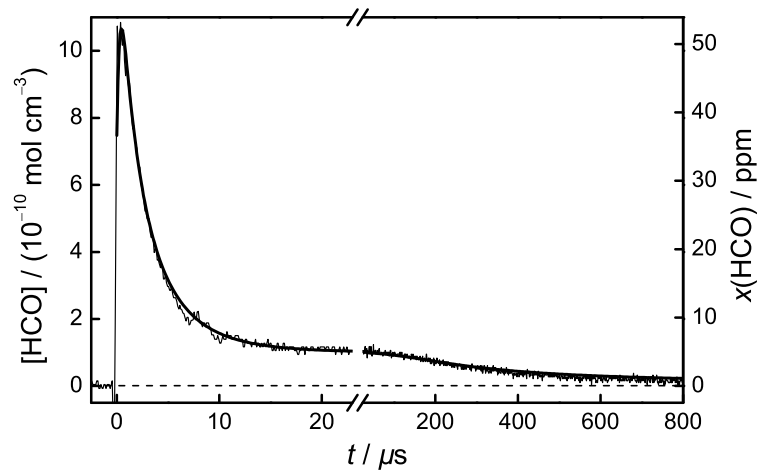
**Abb. 6.4:** Arrheniusauftragung von  $k_4$ ,  $\text{H} + (\text{CHO})_2$ . Verschiedene Symbole kennzeichnen unterschiedliche Anfangsmolenbrüche an Glyoxal in Argon: (■)  $\approx 0.5\%$  Glyoxal; (□)  $\approx 1.0\%$  Glyoxal; (○) Messungen bei Zimmertemperatur mit  $0.04 - 1.80\%$  Glyoxal. (—) Empfohlener Arrheniusausdruck für  $k_4$ , (---) Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_3$ ,  $\text{H} + \text{CH}_2\text{O}$ , wie in [129] und [130] angegeben.

le beziehen sich auf unterschiedliche Glyoxal-Anfangskonzentrationen. Im Rahmen der Fehlergrenzen ist keine systematische Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Glyoxal-Anfangskonzentration zu erkennen und bestätigt somit die Konsistenz des Mechanismus. Ein kombinierter Fit durch den Zimmertemperaturwert resultiert in folgendem Arrheniusausdruck:

$$k_4 = 5.5 \times 10^{13} \times \exp(-18 \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$(\Delta \log k_4 = \pm 0.12)$$

Der hier angegebene Fehler ergibt sich aus der Streuung der Daten ( $2\sigma$ -Fehler des Mittelwertes) und den in Kapitel 6.5.2 diskutierten systematischen Fehlern.



**Abb. 6.5:** HCO-Konzentrations-Zeit-Profil für ein Experiment bei  $T = 295$  K,  $p = 500$  mbar and 1.9% Glyoxal in Argon.

## 6.5 Diskussion

### 6.5.1 H-Ausbeute

Es liegt zunächst nahe, die beobachtete Druckabhängigkeit des Verhältnisses  $f = [H]_0/[HCO]_0^{\text{total}}$  auf Fehler der Geschwindigkeitskonstanten im verwendeten Mechanismus zurückzuführen. Allerdings wurden die Experimente bei verschiedenen Glyoxal-Anfangskonzentrationen (variiert um den Faktor 50) und verschiedenen HCO-Anfangskonzentrationen (variiert um den Faktor 85) durchgeführt und zeigten somit, dass der angewandte Reaktionsmechanismus konsistent ist. Wie aus Abbildung 6.5 ersichtlich wird, ist der Mechanismus zudem in der Lage, den anfänglichen Anstieg ( $t < 3\mu\text{s}$ ), den Abfall bei mittleren Reaktionszeiten ( $3\mu\text{s} < t < 15\mu\text{s}$ ), die Plateaubildung ( $1\mu\text{s} < t < 80\mu\text{s}$ ) und das Verhalten nach langen Reaktionszeiten ( $t > 80\mu\text{s}$ ) für das HCO-Radikal richtig zu beschreiben.

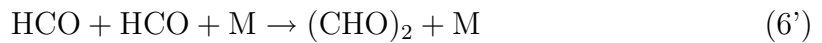
Da der Einfluss des verwendeten Mechanismus als offensichtliche Ursache für die beobachtete Druckabhängigkeit ausscheidet, sollen im Folgenden weitere Einflussgrößen diskutiert werden.

Der Einfluss der HCO\*-Chemie ist selbst bei den niedrigsten Drücken auf die er-



sten wenigen  $\mu\text{s}$  der HCO-Profile beschränkt, wie aus der Sensitivitätsanalyse in Abbildung 6.1b hervorgeht. Neben Reaktion (7) ist die einzige wichtige Reaktion des HCO\*-Radikals die Reaktion  $\text{H} + \text{HCO}^*$ . Simulationen bei  $p = 80$  mbar mit einer doppelt so hohen Geschwindigkeitskonstanten für diese Reaktion ergaben ein Verhältnis  $f$ , welches um etwa 5% höher und damit in der Streuung der Daten gelegen hätten.

Eine weitere Unsicherheit ist das Verzweigungsverhältnis der Selbstreaktion zweier HCO-Radikale:



Allerdings kann erwartet werden, dass die Geschwindigkeitskonstante der Assoziations-Eliminierungsreaktion  $\text{HCO} + \text{HCO}$  (Reaktion (6)) mit den energetisch niedrigliegenden Ausgangskanälen keine Druckabhängigkeit aufweist. Auch weisen experimentelle Ergebnisse darauf hin, dass der Kanal (6') unter den in dieser Arbeit relevanten Bedingungen nur eine untergeordnete Rolle spielt. Aus einer Produktstudie der Photolyse von *n*-Butanal bei einem Druck von  $p = 100$  Torr folgerten Fortgeteg et al. [141] ein Verzweigungsverhältnis von  $k_6/k'_6 \approx 17$ .

Bei Zimmertemperatur ist ein signifikanter Einfluss von Reaktion (8),  $\text{HCO} + (\text{CHO})_2 \rightarrow \text{Produkte}$ , ebenso unwahrscheinlich. Für die einfache H-Abstraktionsreaktion, die zu den Produkten  $\text{CH}_2\text{O} + (\text{CHO})\text{CO}$  führt und weniger exotherm ist ( $\Delta_r H_{298}^\circ = -21$  kJ/mol) als die korrespondierende H-Atom-Reaktion (4),  $\text{H} + (\text{CHO})_2 \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO} + \text{HCO}$  ( $\Delta_r H_{298}^\circ = -79$  kJ/mol), kann eine signifikante Aktivierungsbarriere erwartet werden.

Neben den mechanistischen Gründen wäre auch eine ausgeprägte Druckverbreiterung der Absorptionslinie als Grund für die beobachtete Druckabhängigkeit von  $f$  denkbar. Wie schon zuvor erwähnt (Kapitel 4.3.3), wurde ein Druckverbreiterungskoeffizient von  $\Delta\nu_p = 2$  GHz/bar benutzt, um die absolute HCO-Konzentration bei Zimmertemperatur zu berechnen. Detaillierte Modellierungen zeigten, dass bei Verwendung eines fünfmal höheren Druckverbreiterungskoeffizienten der Druckeffekt nur auf Kosten von inkonsistenten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für Reaktion(4) beschrieben werden kann. Desweiteren hätte eine solch starke Druckverbreiterung signifikante Einflüsse auf die beobachteten Absorptionsprofile gehabt,

die aber konsistent mit einem Druckverbreiterungskoeffizienten von  $\Delta\nu_p = 2$  GHz simuliert werden konnten.

Nachdem mechanistische Effekte und ein Einfluss der Druckverbreiterung ausgeschlossen werden können, muss die beobachtete Druckabhängigkeit des Verhältnisses  $f$  auf Löschprozesse (*Quenching*) zurückgeführt werden. Höchstwahrscheinlich geht dabei der Anstieg der H-Atom-Ausbeute mit einer reduzierten HCO-Radikal-Ausbeute einher. Mit den hier vorgestellten Messungen gelang es allerdings lediglich das Verhältnis  $[H]_0/[HCO]_0^{\text{total}}$  zu bestimmen. Daher ist es nicht möglich, eine abschließende Aussage über die absoluten Quantenausbeuten zu treffen.

Die Photodissoziation von Glyoxal, die eine ausgeprägte Druck- und Temperaturabhängigkeit aufweist, ist Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen. Für eine kurze Zusammenfassung sei auf die kürzlich von Chen und Zhu [127] veröffentlichte Arbeit verwiesen. Chen und Zhu untersuchten die Photolyse von Glyoxal bei Wellenlängen  $290 \text{ nm} < \lambda < 420 \text{ nm}$  und berichteten, dass bei Wellenlängen von  $320 - 420 \text{ nm}$  eine effiziente Löschung des angeregten Glyoxals durch Glyoxal im Grundzustand erfolgt. Entsprechend ist das Löschen bei Wellenlängen um  $380 - 420 \text{ nm}$  von Stickstoff dominiert. Die beobachtete Wellenlängen- und Druckabhängigkeit resultiert dabei aus einem komplexen Wechselspiel von angeregten Singulett- und Triplettzuständen, innerer Umwandlung und stoßinduzierter Interkombination. In unserem Fall besitzt das Glyoxal aufgrund der hohen Anregungsenergie von  $\lambda = 193 \text{ nm}$  eine noch höhere Überschussenergie als in der Arbeit von Chen und Zhu [127]. Daher liegt es nahe anzunehmen, dass das Zusammenspiel von verschiedenen elektronischen Zuständen und mehreren Relaxationsprozessen auch in diesem Fall für den beobachteten Druckeffekt verantwortlich ist.

In früheren Arbeiten ermittelten Zhu et al. [71] die absolute Quantenausbeute von HCO nach der Photolyse von Glyoxal/Stickstoff Mischungen bei Drücken von  $20 < p < 360 \text{ Torr}$ . Sie berichteten über eine druckunabhängige HCO-Quantenausbeute von  $\phi(\text{HCO}) = (0.42 \pm 0.21)$ , die scheinbar im Widerspruch mit den Ergebnissen dieser Arbeit steht. Ein Einfluss der HCO-bildenden Reaktion (4), die möglicherweise die Bestimmung der Quantenausbeute des HCO-Radikals überdeckt hat, wurde in der Arbeit von Zhu et al. allerdings nicht berücksichtigt. Nimmt man trotzdem erst einmal an, dass die HCO-Quantenausbeute druckunabhängig ist, hätten sich aus

den gemessenen  $f$ -Verhältnissen H-Atom Quantenausbeuten von  $\phi(H) \approx 0.67$  bei  $p = 20$  mbar und  $\phi(H) \approx 1.26$  bei  $p = 500$  mbar ergeben. Die HCO- und H-bildenden Kanäle sind also auf jeden Fall die Hauptkanäle der Photodissoziation von Glyoxal, so dass weitere Dissoziationskanäle mit den Produkten  $H_2$ , CO und  $CH_2O$  eine geringere Rolle spielen dürften.

### 6.5.2 Reaktion H + Glyoxal

Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion H + Glyoxal wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals bestimmt. Die Hauptunsicherheit in der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten ergibt sich aus der anfänglichen H-Atom- und HCO-Radikal-Konzentration. Die angezeigten Fehlergrenzen für die Hochtemperaturrexperimente (Abbildung 6.4) resultieren aus einer kombinierten Variation des Verhältnisses  $f$ ,  $f \pm 0.5$ , und der absoluten HCO-Konzentration,  $[HCO]_0 \pm 15\%$ . Die Fehlergrenzen (+32%, -24%) können als angemessene absolute Fehlergrenze der Experimente angesehen werden.

Die gestrichelte Kurve in Abbildung 6.4 gibt zum Vergleich die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion (3),  $H + CH_2O \rightarrow H_2 + CO$  wieder, wie sie sich aus einer tunnelkorrigierten TST-Rechnung ergibt [23]. Ein Vergleich der beiden Reaktionen (3) und (4) zeigt, dass sowohl die absoluten Geschwindigkeitskonstanten, als auch die beobachteten Temperaturabhängigkeiten sehr ähnlich sind. Beide Reaktionen repräsentieren einfache H-Atom-Abstraktionsreaktionen von Aldehydgruppen mit vergleichbaren Bindungsenthalpien der C – H Bindung ( $\Delta H_{298}^\circ = 378$  kJ/mol für Reaktion (3) und  $\Delta H_{298}^\circ = 357$  kJ/mol für Reaktion (4)). Die leichte Krümmung, die sich für Reaktion (3) in der Arrheniusauftragung ergibt, ist auf den Tunneleffekt und zwei ausgeprägte niederfrequenter Sattelpunktsbiegeschwingungen zurückzuführen. Eine solch gekrümmte Arrheniusanpassung ist mit den Daten dieser Arbeit ebenfalls verträglich, kann aber aufgrund der Streuung der Hochtemperaturdaten nicht eindeutig verifiziert werden. Daher scheint eine einfache lineare Arrheniusanpassung aufgrund der begrenzten Datenlage zunächst als ausreichend.

# Kapitel 7

## Die Reaktion $\text{HCO} + \text{O}_2$

Die Geschwindigkeit der Reaktion (1) wurde im Rahmen dieser Arbeit in einem Temperaturbereich von  $739 \text{ K} < T < 1108 \text{ K}$  untersucht. Vorangegangene Studien bezüglich dieser Reaktion ergaben eine leicht negative [26,27], positive [28] oder vernachlässigbare [29] Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten, die konsistent mit einem Assoziations-Eliminierungsmechanismus wäre. Der anfänglich gebildete aktivierte Assoziationskomplex  $\text{HC(O)O}_2^*$  dissoziiert konzertiert in die Produkte  $\text{HO}_2$  und  $\text{CO}$  [30]. Ein alternativer direkter Abstraktionskanal, der ebenfalls  $\text{HO}_2$  und  $\text{CO}$  bildet, würde eine positive Temperaturabhängigkeit zur Folge haben. Nach einer *variational transition state* (VTST) Rechnung von Hsu et al. [30] kann der direkte Abstraktionskanal unterhalb von 1000 K jedoch nicht mit dem Assoziations-Eliminierungsmechanismus konkurrieren.

Im Gegensatz zu den  $\text{HO}_2$ - und  $\text{CO}$ -bildenden Kanälen benötigt der exotherme Zerfallskanal mit den Produkten  $\text{CO}_2$  und  $\text{OH}$  einen H-Umlagerungsschritt des  $\text{HC(O)O}_2^*$  Zwischenzustandes über eine signifikante Energiebarriere. Temps und Wagner [131] sowie Yamasaki et al. [142] fanden für diesen Kanal experimentell eine Obergrenze um  $< 0.4\%$  bzw.  $0.3\%$ . Die Bildung eines stoßstabilisierten Addukts ist, außer bei sehr hohen Drücken, ebenso unwahrscheinlich. Sowohl die experimentellen [26,143,144], als auch die theoretischen [30,145] Arbeiten stimmen darin überein, dass keine bemerkenswerte Druckabhängigkeit der Reaktion bis zu einigen bar auftritt.

Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (1),  $\text{HCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CO}$ , wurde

in Messungen bestimmt, bei denen die zuvor charakterisierten HCO-Profile durch die Zugabe von definierten Mengen Sauerstoff zur Reaktionsmischung gestört wurden. Die beobachtbaren Abweichungen der erhaltenen HCO-Konzentrations-Zeit-Profile sind hauptsächlich der Reaktion (1) zuzuordnen. Eine quasi direkte Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion (1) wurde durch die Anwendung des vorher entwickelten Reaktionsmechanismus erreicht.

## 7.1 Experimente bei $T = 295$ K

HCO wurde bei Zimmertemperatur nach der Photolyse von Reaktionsmischungen mit 0.3% bis 1.1% Glyoxal und 245 – 3985 ppm  $O_2$  in Argon nachgewiesen. Der absolute Druck wurde zwischen 50 und 100 mbar variiert (experimentelle Daten sind im Anhang A.6 aufgelistet). Abbildung 7.1 zeigt vergleichend vier Experimente bei Zimmertemperatur mit und ohne Sauerstoff. Wie erwartet weisen die Experimente mit Sauerstoff einen sehr viel schnelleren Abfall des HCO-Signals auf und erlauben eine sensitive Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion (1):

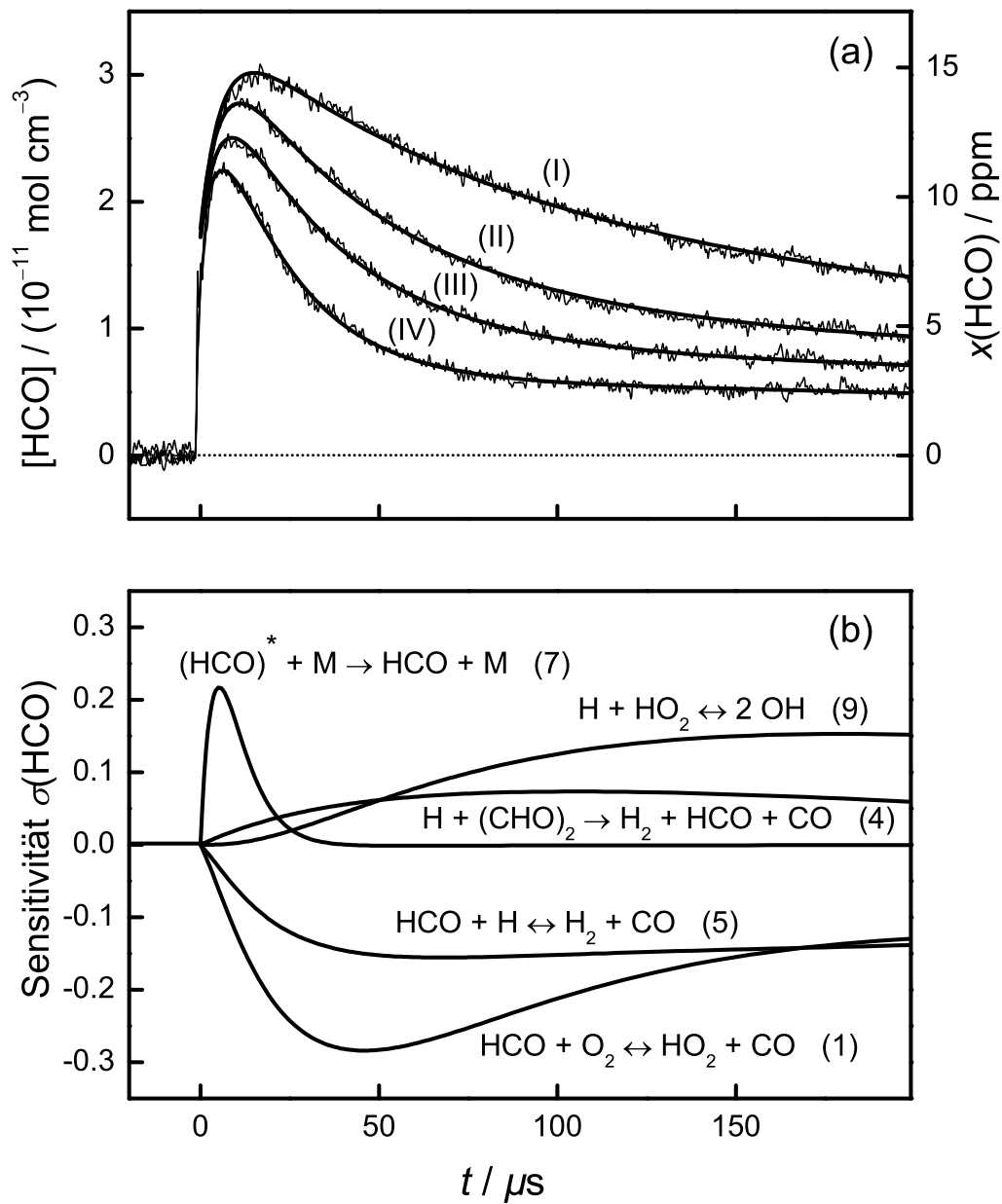
$$k_1(295\text{ K}) = (3.55 \pm 0.05) \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (7.1)$$

Die Fehlergrenzen beziehen sich hierbei auf die doppelte Standardabweichung des Mittelwertes aus 11 Messungen. Innerhalb der Streuung der Daten konnte keine systematische Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Konzentration des Sauerstoffs, von der Anfangskonzentration des HCO-Radikals, der Anfangskonzentration des Glyoxals und des absoluten Druckes beobachtet werden.

Die Sensitivitätsanalyse von Experiment III (Abbildung 7.1b) zeigt, dass die gemessenen HCO-Konzentrations-Zeit-Profile hauptsächlich von Reaktion (1) dominiert werden. Zu späteren Reaktionszeiten gewinnt allerdings auch die Chemie des Hydroxylradikals an Bedeutung. Beträchtliche Mengen an  $HO_2$ -Radikalen werden durch Reaktion (1) erzeugt, die in einer schnellen Folgereaktion mit H-Atomen OH-Radikale bilden:

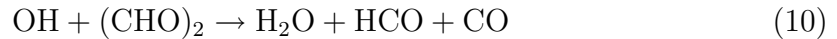


Anschließend agiert die Abstraktionsreaktion der OH-Radikale mit Glyoxal als



**Abb. 7.1:** Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion (1),  $\text{HCO} + \text{O}_2$ , bei Zimmertemperatur. (a) 16-fach gemittelttes HCO-Konzentrations-Zeit-Profil fur Experimente bei  $T = 295 \text{ K}$ ,  $p = 50 \text{ mbar}$  und 1.14% Glyoxal in Argon bei verschiedenen  $\text{O}_2$ -Anfangskonzentrationen: (I) 0 ppm  $\text{O}_2$ ; (II) 995 ppm  $\text{O}_2$ ; (III) 2005 ppm  $\text{O}_2$ ; (IV) 3985 ppm  $\text{O}_2$ . (b) Sensitivitatsanalyse fur Experiment (III).

zusätzliche HCO-Quelle:

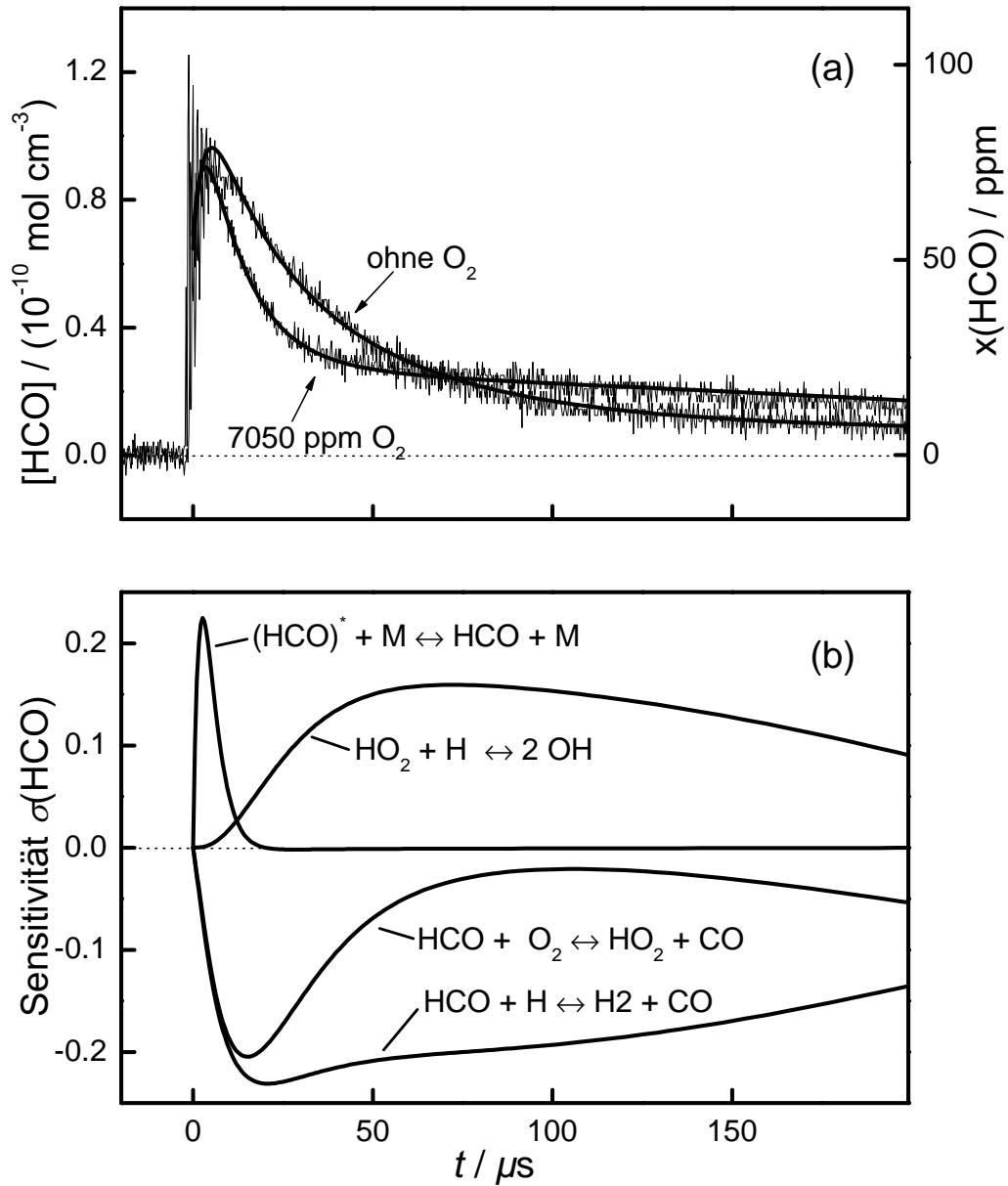


Dabei kann wieder angenommen werden, dass das zunächst gebildete (CHO)CO-Radikal innerhalb der Zeitaufösung thermisch zerfällt. Die Werte für die Geschwindigkeitskonstanten der beiden wichtigen Reaktionen (9) und (10) bei Zimmertemperatur wurden der IUPAC Empfehlung [132],  $k_9 = 4.3 \times 10^{13} \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ , und der Veröffentlichung von Plum et al. [133],  $k_{10} = 6.4 \times 10^{13} \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ , entnommen. Das in Abbildung 7.2 gezeigte HCO-Konzentrations-Zeit-Profil bei einem Druck von  $p = 30 \text{ mbar}$  und einem hohen Molenbruch an Sauerstoff von 7050 ppm spiegelt den Einfluss der OH-Chemie sehr deutlich wieder. Zunächst fällt das HCO-Signal aufgrund der Reaktion (1) schnell ab. Das letztlich erreichte HCO-Plateau ist allerdings durch die zusätzliche HCO-bildende Reaktion (10) höher als ohne Sauerstoff.

## 7.2 Hochtemperaturrexperimente

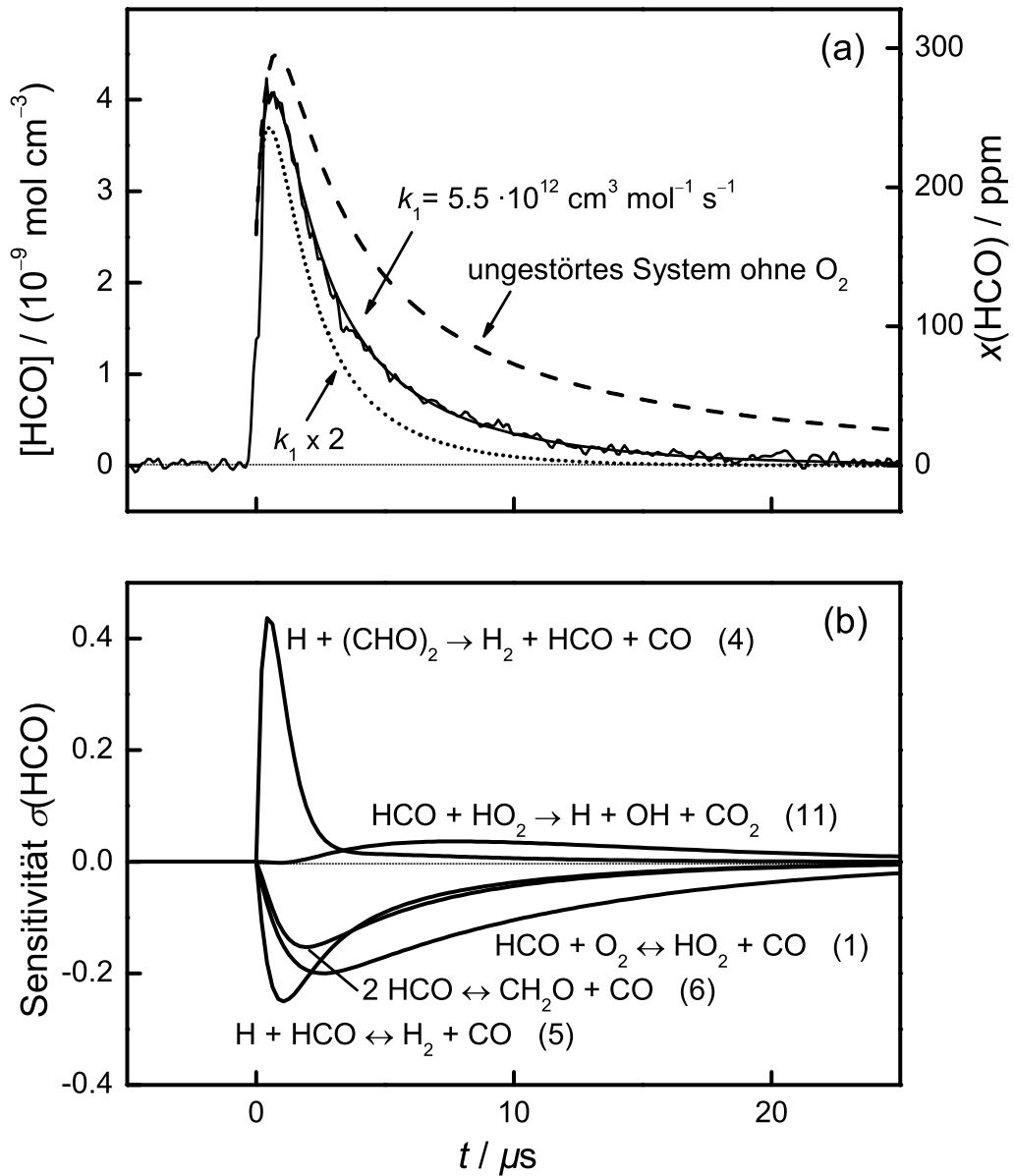
Die Hochtemperaturrexperimente wurden hinter reflektierten Stoßwellen in einem Temperaturbereich von  $739 \text{ K} < T < 1108 \text{ K}$ , bei Drücken von  $0.77 \text{ bar} < p < 1.70 \text{ bar}$  und Mischungen von 0.53% bis 2.0% Glyoxal und 1560 – 3115 ppm Sauerstoff in Argon durchgeführt (experimentelle Daten sind im Anhang A.7 aufgelistet). Zwischen der Ankunft der reflektierten Welle und des Photolysepulses wurde eine Zeitverzögerung von  $100 \mu\text{s}$  eingestellt. Zusätzlich wurde in den meisten Experimenten 5% Helium zur Reaktionsmischung hinzugefügt, um die Schwingungsrelaxationszeit  $\tau_r$  des Sauerstoffs hinter der Stoßwelle zu verkürzen. Die lange Relaxationszeit des Sauerstoffs von  $\tau_r = 2.5 \text{ ms}$  bei  $T = 850 \text{ K}$  und einem Druck von  $p = 1 \text{ bar}$  kann durch die Zugabe von ca. 5% Helium auf etwa  $60 \mu\text{s}$  reduziert werden [146]. Desweiteren kann erwartet werden, dass sich die Relaxationszeit durch schnelle Schwingungs-Schwingungs-Energieübertragungen zwischen Sauerstoff und Glyoxal weiter verkürzt. Insgesamt sollte also die Schwingungsrelaxation des Sauerstoffs innerhalb von  $100 \mu\text{s}$  komplett erfolgt sein. Zusätzlich wurden Experimente ohne Zugabe von Helium durchgeführt. Diese ergaben keine signifikant anderen Ergebnisse als die Messungen mit Helium.

Ein typisches Hochtemperaturrexperiment ist in Abbildung 7.3 dargestellt. Insgesamt



**Abb. 7.2:** Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion (1),  $\text{HCO} + \text{O}_2$ , bei Zimmertemperatur. (a) 4-fach gemittelte HCO-Konzentrations-Zeit-Profile für zwei Experimente bei  $T = 295 \text{ K}$ ,  $p = 30 \text{ mbar}$  und 2.0% Glyoxal in Argon ohne und mit 7050 ppm Sauerstoff. (b) Sensitivitätsanalyse für das Experiment mit Sauerstoff.





**Abb. 7.3:** Bestimmung der Hochtemperaturgeschwindigkeitskonstanten der Reaktion (1),  $\text{HCO} + \text{O}_2$ . (a) HCO-Konzentrations-Zeit-Profil und (b) Sensitivitätsanalyse für ein Experiment bei  $T = 857 \text{ K}$ ,  $p = 1081 \text{ mbar}$ , 2% Glyoxal und 3115 ppm  $\text{O}_2$  in Argon. (a) Durchgezogene Kurven: Experiment und beste Anpassung; gepunktete Kurve: Simulation mit  $k_1 \times 2$ ; gestrichelte Kurve: Simulation des ungestörten Systems ohne Sauerstoff.

ist die Beobachtungszeit für HCO-Radikale bei den hohen Temperaturen sehr kurz. Das Maximum der HCO-Konzentration in Abbildung 7.3a wird  $0.5 \mu\text{s}$  nach dem Photolysepuls erreicht und ist nach ca.  $3 \mu\text{s}$  auf die Hälfte abgefallen. Im Gegensatz zu den Messungen bei Zimmertemperatur wurden keine HCO-Plateaus bei längeren Reaktionszeiten erhalten. Die schwach temperaturabhängigen HCO- nachbildenden Reaktionen (9) und (10) können nicht mit den HCO- verbrauchenden Reaktionen konkurrieren<sup>1</sup>.

Ein Vergleich der Sensitivitätsanalysen der Experimente mit und ohne Sauerstoff (Abbildungen 6.3 und 7.3) zeigt, dass die wichtigste zusätzliche Reaktion bei Sauerstoffanwesenheit die Reaktion (1) ist. Insbesondere dominiert Reaktion (1) das Verhalten bei langen Reaktionszeiten. Der große Einfluss der Reaktion  $\text{HCO} + \text{O}_2$  wird weiterhin durch den Vergleich des Experiments mit einer Simulation ohne Sauerstoff deutlich. Für eine solche Simulation (gestrichelte Kurve in Abbildung 7.3) erhält man eine signifikant längere HCO-Lebensdauer.

Aufgrund der hohen HCO- und  $\text{HO}_2$ -Konzentrationen im Stoßrohr ist es möglich, dass die folgende Reaktion ebenfalls einen Einfluss auf das Reaktionssystem hat:

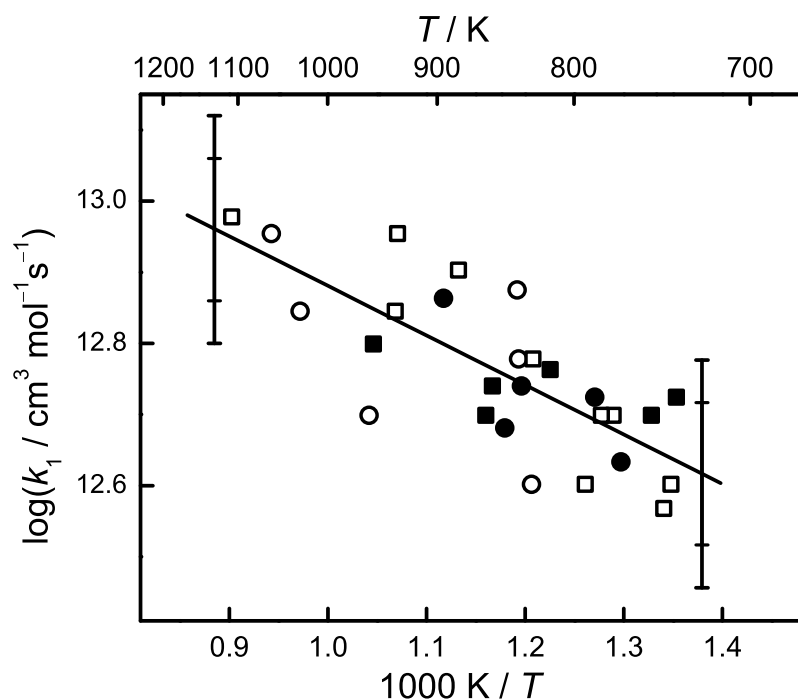


Die Geschwindigkeitskonstante für diese Reaktion ist jedoch bisher nicht experimentell untersucht wurden. Daher wurden für die Auswertung die von Tsang and Hampson [134] angenommen Produkte und abgeschätzte Geschwindigkeitskonstante,  $k_{11} = 3.0 \times 10^{13} \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ , übernommen. Insgesamt gesehen hätte eine vollständige Vernachlässigung dieser Reaktion zu etwa 15% niedrigeren Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion (1) geführt. Der Einfluss auf die beobachtbare Temperaturabhängigkeit ist jedoch vernachlässigbar klein.

Eine Arrheniusauftragung der ermittelten Werte für  $k_1$  ist in Abbildung 7.4 gezeigt. Die verschiedenen Symbole entsprechen verschiedenen Glyoxalanfangs- ( $\approx 0.5\%$  und  $1.0 - 2.0\%$ ) und Sauerstoffkonzentrationen (1560 und 3115 ppm). Innerhalb der Streuung der Daten konnte keine systematische Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von den variierten Anfangsbedingungen beobachtet werden. Insgesamt

---

<sup>1</sup>Bisher wurden keine experimentellen Daten bezüglich der Temperaturabhängigkeit von Reaktion (10) veröffentlicht, allerdings kann ein ähnliches Temperaturverhalten wie für die entsprechende Reaktion  $\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{HCO}$  erwartet werden.



**Abb. 7.4:** Arrheniusauftragung von  $k_1$ ,  $\text{HCO} + \text{O}_2$ . Unterschiedliche Symbole kennzeichnen verschiedene Glyoxal- und Sauerstoffmolenbrüche: (■) 1 – 2% Glyoxal und 3115 ppm  $\text{O}_2$ , (□) 1 – 2% Glyoxal und 1560 ppm  $\text{O}_2$ , (●)  $\approx 0.5\%$  Glyoxal und 3115 ppm  $\text{O}_2$ , (○)  $\approx 0.5\%$  Glyoxal und 1560 ppm  $\text{O}_2$ . (—) Arrheniusausdruck für  $k_1$ .

ergibt sich eine leicht positive Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten. Eine lineare Regression der Daten resultierte in einer Aktivierungsenergie von  $E_a = 13 \pm 4.6$  kJ/mol ( $2\sigma$  Standardfehler). Im Temperaturbereich von  $739 \text{ K} < T < 1108 \text{ K}$  können die Daten durch folgenden Arrheniusausdruck beschrieben werden:

$$k_1 = 3.7 \times 10^{13} \exp(-13 \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$(\Delta \log k_1 = \pm 0.16)$$

Die angegebene Fehlergrenze wurde aus dem  $2\sigma$ -Fehler des Mittelwertes sowie aus den systematischen Fehlern (siehe nächstes Kapitel) abgeschätzt.

## 7.3 Diskussion

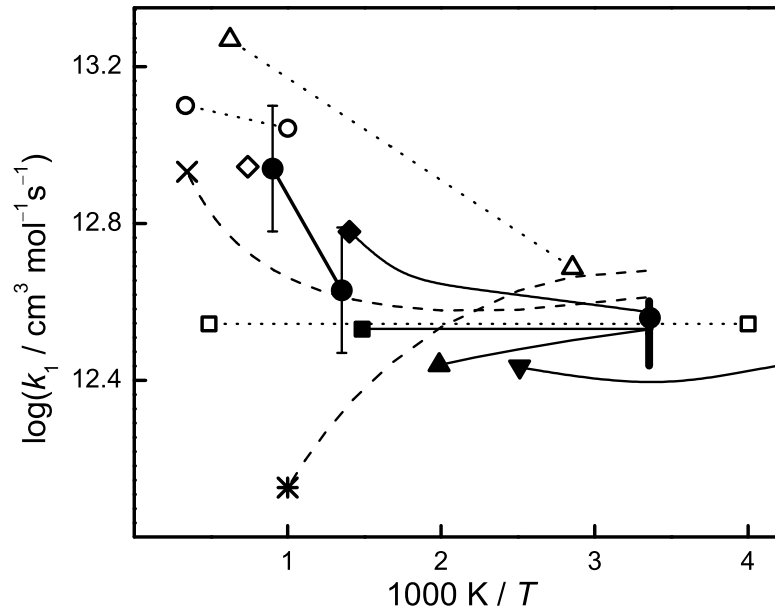
### 7.3.1 Fehlerquellen

Die wichtigste Fehlerquelle bei der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante von Reaktion (1) ist die ungenaue Kenntnis der H-Atom-Ausbeute der Photolyse, die durch das Anfangsverhältnis  $f = [\text{H}]_0 / [\text{HCO}]_0^{\text{total}}$  beschrieben wird. Die inneren Fehlergrenzen in Abbildung 7.4 basieren auf einer kombinierten Variation des angenommenen Verhältnisses  $f$ ,  $f \pm 0.5$  und der absoluten HCO-Konzentration ( $\pm 15\%$ ). Desweiteren ist in den inneren Fehlergrenzen ein weiterer  $\pm 7.5\%$  Fehler aufgrund der Unsicherheit in der Geschwindigkeit der Reaktion (11) berücksichtigt. Schließlich ergab sich ein absoluter Fehler von  $\Delta \log k_1 = \pm 0.16$  (äußere Fehlerbalken), der neben den potentiellen systematischen Fehlern auch den statistischen Fehler der Streuung mitberücksichtigt.

Der Einfluss von Reaktion (5),  $\text{H} + \text{HCO}$ , auf die HCO-Profile ist, wie man aus allen Sensitivitätsanalysen ablesen kann, sehr groß. Die genaue Kenntnis dieser Reaktion ist daher wichtig und wurde anhand früherer Arbeiten von Friedrichs et al. [22,23,130] als bekannt vorausgesetzt. Basierend auf einer Geschwindigkeitskonstanten von  $k_5 = 1.1 \times 10^{14} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$  konnten konsistente Werte für  $f$ ,  $k_1$  und  $k_4$  bei hohen und niedrigen Temperaturen gefunden werden. Des Weiteren gelingt es mit den verwendeten Werten für  $k_5$  nahezu alle experimentellen Daten zur Formaldehydpyrolyse, die in einen Temperaturbereich von 1200 bis 3200 K abdecken und mit Reaktionsmischungen von 7 ppm bis 5% Formaldehyd und bei Drücken bis 15 bar ausgeführt wurden, wiederzugeben [23]. Daher ist eine Variation von  $k_5$  ohne Anpassung der Geschwindigkeitskonstanten anderer Reaktionen nicht sinnvoll. Für eine Abschätzung des maximalen Fehlers wurden jedoch Simulationen mit einem 25% höheren  $k_5$ -Wert durchgeführt, die in 5 – 12% niedrigeren  $k_1$ -Werten resultierten.

### 7.3.2 Literaturvergleich

Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten werden in Abbildung 7.5 mit den Ergebnissen ausgewählter Veröffentlichungen verglichen. Die Ergebnisse dieser Ar-



**Abb. 7.5:** Literaturvergleich der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion (1),  $\text{HCO} + \text{O}_2$ . Dicke vertikale Linie: Zimmertemperaturstudien. ( $\Delta$ ) Vandooen et al. [147], ( $\circ$ ) GRI-Mech 3.0 [31], ( $\diamond$ ) de Guertechin et al. [148], ( $\square$ ) Cherian et al. [149], ( $\blacklozenge$ ) Timonen et al. [28], ( $\blacksquare$ ) DeSain et al. [29], ( $\blacktriangle$ ) Veyret and Lesclaux [26], ( $\blacktriangledown$ ) Nesbitt et al. [27], ( $\times$ ) Hsu et al. [30], ( $*$ ) Bozzelli and Dean [145], ( $\bullet$ ) diese Arbeit. Durchgezogene Kurven: sensitive, direkte Messungen; gepunktete Kurven: indirekte Messungen; gestrichelte Kurven: theoretische Studien.

beit werden durch ausgefüllte Kreise dargestellt. Die in der Literatur vorhandenen Daten bei Zimmertemperatur (dicke vertikale Linie) liegen in einem Bereich von  $2.3 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bis  $4.0 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Eine kritische Begutachtung dieser Daten ist in einer Veröffentlichung von DeSain et al. [29] zu finden. Die Autoren argumentieren, dass die meisten Messungen, die eine niedrigere Geschwindigkeitskonstante ergaben, in statischen Systemen stattfanden und daher der Einfluss der wiederholten Photolyse zu einer systematischen Unterschätzung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  geführt hat. Basierend auf ihren eigenen und acht anderen direkten Studien empfehlen DeSain et al. einen Wert von  $k_1 \approx 3.4 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem in dieser Arbeit ermittelten Wert überein und

bestätigt daher die Genauigkeit des Messverfahrens.

Die in Abbildung 7.5 durchgezogenen Kurven mit geschlossenen Symbolen beziehen sich auf die Ergebnisse von direkten Messungen [26–29], die gepunkteten Kurven mit offenen Symbolen hingegen auf ausgewählte Flammenstudien [147–149]. Zwei theoretische Ergebnisse sind ebenfalls dargestellt und durch die beiden gestrichelten Kurven gekennzeichnet [30, 145]. Zusätzlich sind die angenommenen Geschwindigkeitskonstanten im GRI-Mech 3.0 als gepunktete Kurve mit offenen Symbolen gezeigt [31].

Die direkten experimentellen Beobachtungen stimmen zunächst darin überein, dass Reaktion (1) lediglich eine geringe Temperaturabhängigkeit bis zu einer Temperatur von  $\approx 700$  K aufweist. Die Tendenz der Temperaturabhängigkeit ist allerdings unterschiedlich und eine Extrapolation der angegebenen positiven, negativen oder quasi nicht vorhandenen Temperaturabhängigkeit zu hohen Temperaturen führt zu einer beträchtlichen Unsicherheit in der Geschwindigkeitskonstanten.

Die eher indirekten Flammenstudien ergeben eine geringe oder positive Temperaturabhängigkeit von Reaktion (1) und beruhen im Wesentlichen auf einer Modellierung der Kohlenmonoxid- [149] oder Formaldehydoxidation [31, 147, 148, 150].

Theoretische Ansätze des Assoziations-Eliminierungs-Mechanismus mit  $(\text{CHO})\text{O}_2^*$  als Zwischenzustand zeigen ein gegenläufiges Verhalten. Eine QRRK (Quantum-Rice-Rampsberger-Kassel) Berechnung von Bozzeli und Dean [145] sagt eine ausgeprägte negative Temperaturabhängigkeit voraus (gestrichelte Kurve mit sternförmigen Symbolen), wohingegen eine RRKM- (Rice-Ramsperger-Kassel) Berechnung von Hsu et al. [30], die auf einer genauen ab-initio-Potentialfläche basiert, eine nahezu temperaturunabhängige Geschwindigkeitskonstante vorhersagt (gestrichelte Kurve mit Kreuzsymbolen). Zusätzlich führten Hsu et al. eine VTST- (variational transition state theory) Rechnung für den direkten Abstraktionskanal durch. Sie konnten zeigen, dass dieser Kanal signifikant zur Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten bei Temperaturen  $> 1000$  K beiträgt.

Die Ergebnisse dieser Arbeit bei Zimmertemperatur und hinter reflektierten Stoßwellen weisen auf eine temperaturunabhängige Geschwindigkeitskonstante bei Temperaturen unterhalb  $T < 700$  K hin, zeigen aber auch einen eindeutigen Anstieg der Geschwindigkeitskonstante bei Temperaturen oberhalb  $T > 700$  K. Während

die Temperaturunabhängigkeit bei niedrigen Temperaturen den Assoziations-Eliminierungsmechanismus bestätigt, kann der Anstieg der Geschwindigkeitskonstanten bei hohen Temperaturen durch die energetische Erreichbarkeit des direkten Abstraktionskanal plausibel erklärt werden.

Die Hochtemperaturdaten dieser Arbeit stimmen dabei mit den Messungen von DeSain et al. [29] und, unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen, auch mit den Ergebnissen von Timonen et al. überein. Timonen untersuchte die Reaktion (1) in einem Strömungsreaktor, der an ein Photoionisations-Massenspektrometer gekoppelt war. Die Anfangskonzentrationen der durch die Photodissoziation von  $\text{CH}_3\text{CHO}$  erzeugten HCO-Radikale wurden so niedrig gehalten ( $< 1 \times 10^{-13} \text{ mol cm}^{-3}$ ), dass die Auswertung unter der Annahme einer Reaktion pseudo-1.Ordnung erfolgen konnte. DeSain et al. [29] untersuchten die Reaktion (1) mit Hilfe der *cw*-LIF (contineous-wave laser induced fluorescence). In den meisten Experimenten wurde die HCO-Anfangskonzentration von  $\approx 3 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-3}$  photochemisch durch die Reaktion von Cl-Atomen mit  $\text{CH}_2\text{O}$  erzeugt. Als Ergebnis erhielten DeSain et al. bis zu einer Temperatur von  $T = 673 \text{ K}$  eine temperaturunabhängige Geschwindigkeitskonstante von  $k_1 = 3.4 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Weitere Experimente, die als alternative HCO-Quelle die Photodissoziation von  $\text{CH}_3\text{CHO}$  und  $\text{CH}_2\text{O}$  ausnutzten, ergaben das gleiche Ergebnisse.

Insgesamt reihen sich die Ergebnisse dieser Arbeit gut in die vorhanden experimentellen und theoretischen Studien von Timonen et al., DeSain et al. und Hsu et al. ein. Im Vergleich mit der theoretischen Vorhersage könnten die bei hohen Temperaturen zunehmend höheren experimentellen  $k_1$  Werte ein Anzeichen für die Unterschätzung des direkten Abstraktionskanals durch die VTST-Berechnung sein. Die VTST-Berechnungen für diesen Abstraktionskanal erweisen sich aufgrund einer sehr kleinen Übergangsbarriere als schwierig.

Interessanterweise zeigt die Hochtemperaturrextrapolation der in dieser Arbeit erhaltenen Werte eine gute Übereinstimmung mit den meisten Flammenstudien und der Empfehlung des GRI-Mech 3.0, die im Wesentlichen auf die von Eiteneer et al. [151] und Hidaka et al. [152] gemessene Formaldehydoxidation hinter Stoßwellen beruht. Somit scheint es, dass die Stoßwellenmessungen dieser Arbeit die Lücke zwischen direkten Niedrigtemperaturmessungen und den hohen  $k_1$  Werten, die üblicherweise

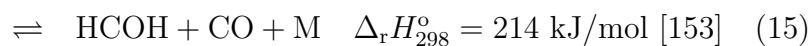
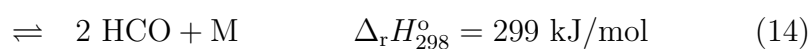
in Flammenstudien und Stoßwellenarbeiten verwendet wurden, schließen.



# Kapitel 8

## Thermischer Zerfall von Glyoxal

Die Photolyse von Glyoxal eignet sich im Temperaturbereich bis  $T = 1100$  K als HCO-Quelle. Bei noch höheren Temperaturen beginnt der thermische Zerfall des Glyoxals mit folgenden Produkten:



Pyrolyseexperimente von Lowden [154], die bei Temperaturen unterhalb von  $T = 800$  K durchgeführt wurden, ergaben, dass der formaldehydbildende Kanal (12) der vorherrschende Zerfallskanal ist. Saito et al. [135] hingegen führten Stoßwellenexperimente in einem Temperaturbereich von  $1100 \text{ K} < T < 1540 \text{ K}$  durch, wobei Glyoxal mittels UV/VIS-Spektroskopie im Bereich von  $\lambda = 474 \text{ nm}$  und das entstehende CO mittels IR-Emissionsspektroskopie bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 4.63 \mu\text{m}$  gleichzeitig nachgewiesen wurden<sup>1</sup>. Sie folgerten in Übereinstimmung mit einer theoretischen Arbeit von Osamura et al. [155], dass der CO-bildende Kanal (13), der auch als *triple whammy channel* bezeichnet wird und dessen Rückreaktion den seltenen Fall einer trimolekularen Elementarreaktion darstellt, dominierend gegenüber dem Formaldehydkanal ist. Beide Arbeiten stimmen darin überein, dass die beiden Zerfallskanäle (14) und (15) lediglich eine untergeordnete Rolle spielen.

---

<sup>1</sup>Die von Saito et al. angegebene Absorptionswellenlänge von 474 nm liegt außerhalb des Absorptionsbereichs des Glyoxals (siehe auch Abbildung 4.11). Wahrscheinlich handelt es sich bei dieser Angabe um einen Druckfehler.

In einer Arbeit von Hepburn et al. [156], bei der das Glyoxal in einem Molekularstrahlexperiment in niedrigliegende Schwingungszustände des  $S_1$ -Zustandes bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 439.8$  nm angeregt wurde, konnten die Reaktionskanäle (12), (13) und (15) mit einer Kanalverteilung von 65%, 28% und 7% nachgewiesen werden. Diese Arbeit bestätigte somit auf der einen Seite die Dominanz des Formaldehydkanals in Übereinstimmung mit einem Molekularstrahlexperiment von Burak et al. [157] und auf der anderen Seite die Existenz des *triple-whammy-channels*. Der Kanalanteil des HCOH-Kanals erwies sich in Übereinstimmung mit allen Arbeiten als gering. Der HCO-bildende Kanal hingegen konnte nicht nachgewiesen werden, da er eine höhere Zerfallsbarriere aufweist, wie experimentell [158–160] und theoretisch [155, 161] gezeigt werden konnte. Die Unstimmigkeiten in den Molekularstrahl- und Hochtemperaturexperimenten bezüglich des Hauptzerfallkanals können nach Koch et al. [162] darauf zurückgeführt werden, dass die effektive freie Aktivierungsenthalpie des *triple-whammy-channels* eine Temperaturabhängigkeit aufweist. Bei Temperaturen um  $T = 300$  K wäre demnach die Barriere des Formaldehydkanals niedriger und erst ab  $T > 1400$  K könnte der *triple-whammy-channel* mit dem Formaldehydkanal konkurrieren.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Messungen zeigen nun eindeutig, dass auch der HCO-Kanal mehr zum Gesamtzerfall beiträgt, als bisher vermutet wurde. Um den Einfluss dieses Kanals genauer zu untersuchen, wurden sowohl hinter der einfallenden als auch hinter der reflektierten Stoßwelle Messungen durchgeführt. Dabei lag der Gesamtdruck im Bereich von  $\approx 0.25$  bar beziehungsweise  $\approx 1.5$  bar. Der HCO-bildende Kanal konnte dabei durch den direkten Nachweis der HCO-Radikale mittels frequenzmodulierter Spektroskopie nachgewiesen werden. Zur Bestimmung der genaueren Kanalverteilung war es notwendig, die Gesamtgeschwindigkeitskonstante durch Aufnahme von Glyoxal-Konzentrations-Zeit-Profilen mittels UV/VIS-Absorptionsspektroskopie zu bestimmen. Bei der Auswertung der Experimente wurde der HCOH-bildende Kanal vernachlässigt, da sein Anteil am Gesamtkanal gering ist.

## 8.1 Experimente bei $p \approx 1.5$ bar

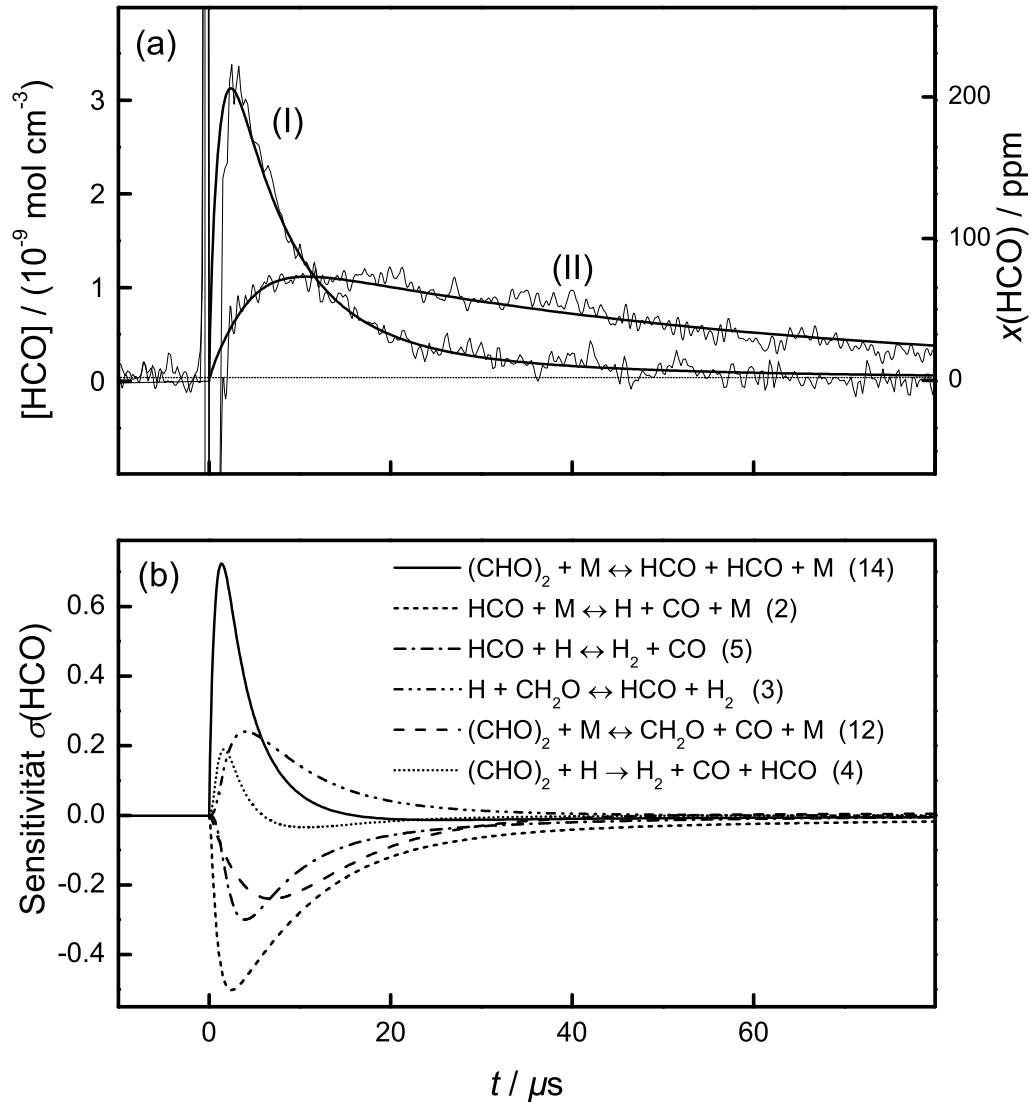
### 8.1.1 HCO-Nachweis

Hinter der reflektierten Stoßwelle konnte das HCO-Radikal direkt aus dem unimolekularen Zerfall des Glyoxals im Temperaturbereich  $1106 \text{ K} < T < 1480 \text{ K}$  bei Drücken zwischen  $1250 \text{ mbar} < p < 1867 \text{ mbar}$  nachgewiesen werden. Dabei variierte die Dichte leicht zwischen  $1.20 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3} < \rho < 1.59 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$ , die mittlere Dichte betrug  $\bar{\rho} = 1.43 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$ . Die Anfangskonzentrationen des Glyoxals in Argon lagen bei 1 – 2%.

Abbildung 8.1a zeigt zwei experimentelle HCO-Konzentrations-Zeit-Profile bei unterschiedlichen Temperaturen und die entsprechenden numerischen Simulationen auf Grundlage des in Tabelle 6.2 angegebenen Mechanismus. Zur Simulation wurde hier neben dem HCO-Kanal (Reaktion (14)) lediglich der Formaldehydkanal (Reaktion (12)) als weiterer Glyoxalzerfallskanal berücksichtigt. Wie aus der Sensitivitätsanalyse geschlossen werden kann, wird die anfängliche Bildung und die absolute HCO-Ausbeute durch den HCO-bildenden Kanal (14) bestimmt. Einen geringeren Einfluss haben die Reaktion (4),  $\text{H} + (\text{CHO})_2$ , und Reaktion (12),  $(\text{CHO})_2 + \text{M}$ . Es gelingt also, aus der Anfangssteigung des Signals die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (14) zu bestimmen.

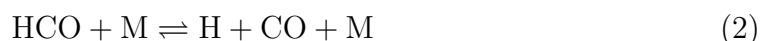
Hingegen wird der Abfall des HCO-Signals durch viele Reaktionen beeinflusst, wobei der unimolekulare Zerfall des HCO-Radikals (Reaktion (2)) besonders wichtig ist. Für diese Reaktion wurde wiederum der von Friedrichs et al. [22] angegebene Wert verwendet. Da die genaue Kanalverteilung des Gesamtzerfalls zunächst unbekannt war, wurde bei der Modellierung neben dem HCO-Kanal (14) in zwei unterschiedlichen Auswertungen jeweils nur ein weiterer Glyoxal-Zerfallskanal zugelassen. Dabei wurde entweder durch Variation der (i) Geschwindigkeitskonstanten des Formaldehydkanals (12) oder (ii) der Geschwindigkeitskonstanten des CO-bildenden Kanals (13) der Abfall des experimentellen HCO-Profiles angepasst.

Im Falle der Formaldehydbildung bei der Reaktion (12) ergibt sich aufgrund der anschließenden Weiterreaktion des Formaldehyds mit atomarem Wasserstoff zu HCO



**Abb. 8.1:** Glyoxalzerfall hinter der reflektierten Stoßwelle. (a) Experimentelle HCO-Konzentrations-Zeit-Profile mit 0.97% Glyoxal in Argon und entsprechende Simulationen. (I)  $T = 1440 \text{ K}$  und  $p = 1.81 \text{ bar}$  und (II)  $T = 1282 \text{ K}$  und  $p = 1.61 \text{ bar}$ . (b) Sensitivitätsanalyse des Experiments (I). Für die Auswertung wurden lediglich der HCO- und formaldehydbildende Kanal des Glyoxalzerfalls berücksichtigt.

und  $\text{H}_2$  eine Kettenreaktion, die die Lebensdauer des HCO-Radikals verlängert.



Die Ergebnisse unter Annahme von Kanal (12) beziehungsweise Kanal (13) unterscheiden sich daher deutlich, da im letzteren Falle direkt die inerten Reaktionsprodukte CO und Wasserstoff gebildet werden. Abbildung 8.2 zeigt eine Arrheniusauftragung der so ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für den HCO-Kanal und den jeweils isoliert betrachteten Formaldehyd- und CO-Kanal. Es zeigt sich, dass die resultierenden Geschwindigkeitskonstanten für den Formaldehydkanal (12) ca. 3 – 4 mal größer sind als die korrespondierenden Geschwindigkeitskonstanten für den CO-bildenden Kanal (13). Für die Auswertung des Formaldehydkanals (12) ergibt sich:

$$k_{12} = 2.7 \times 10^{18} \exp(-226 \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$(\Delta \log k_{12} = \pm 0.17)$$

Und für den CO-Kanal (13):

$$k_{13} = 4.5 \times 10^{17} \exp(-221 \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$(\Delta \log k_{13} = \pm 0.18)$$

Der reale Wert der Summe der Reaktionskanäle (12) und (13) dürfte zwischen diesen beiden Extremwerten liegen. Für den HCO-bildenden Kanal (14) ergibt sich der folgende Arrheniusausdruck:

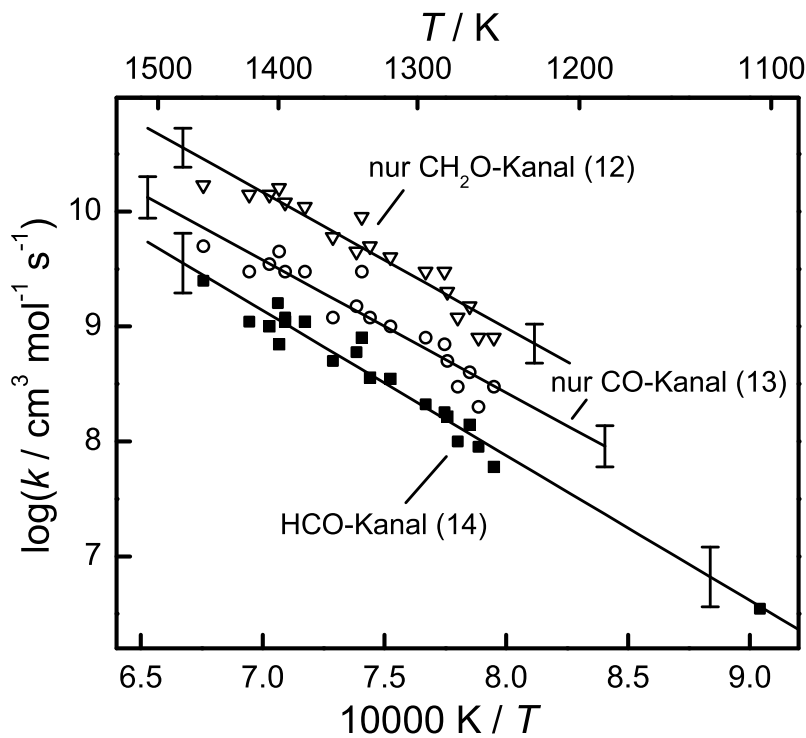
$$k_{14} = 9.3 \times 10^{17} \exp(-241 \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$(\Delta \log k_{14} = \pm 0.26)$$

Eine genauere Fehlerbetrachtung findet sich in Kapitel 8.1.3.

### 8.1.2 Glyoxal - Nachweis

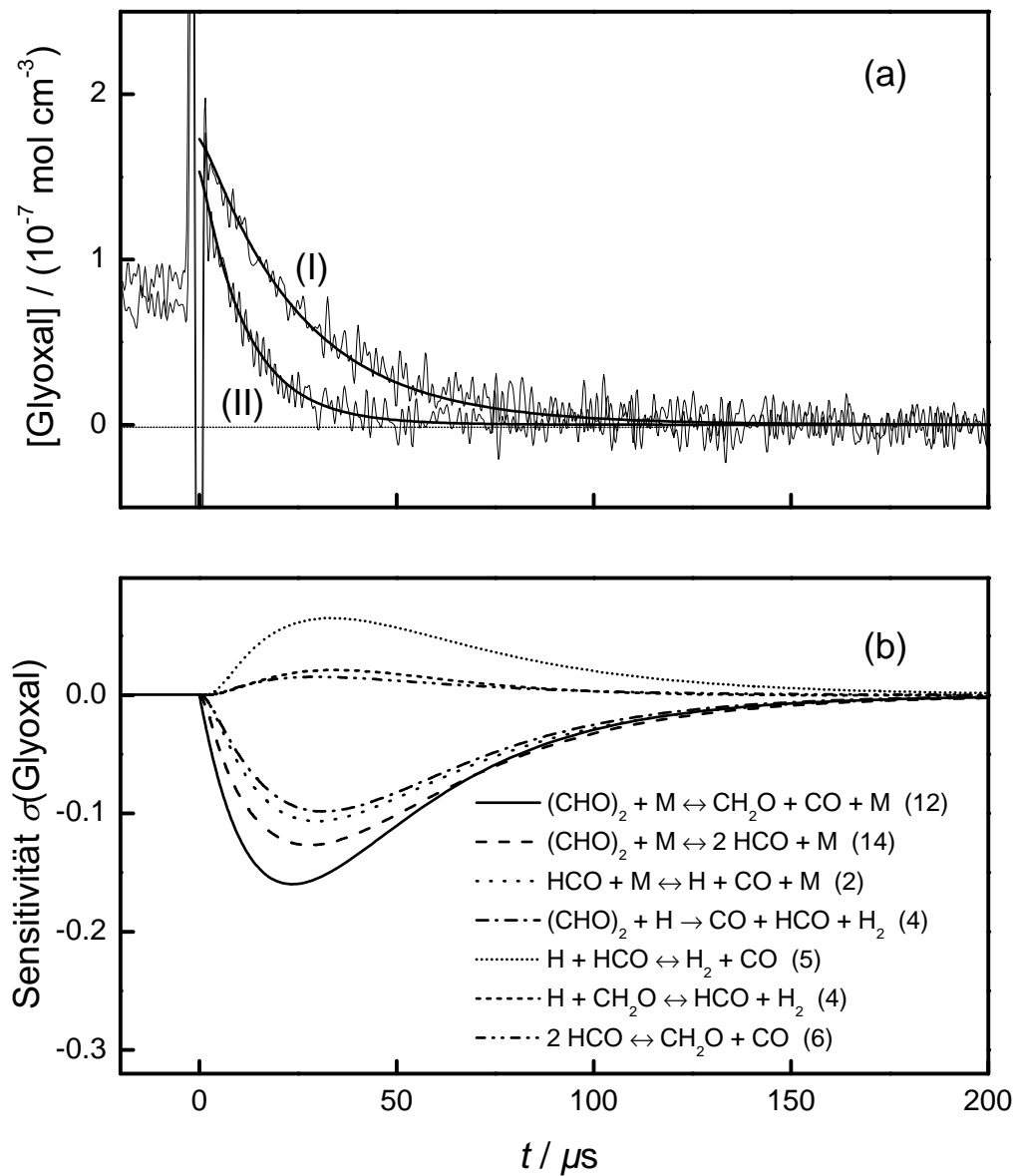
Zur genaueren Bestimmung der Gesamtgeschwindigkeitskonstante des Glyoxalzerfalls wurden Glyoxal-Konzentrations-Zeit-Profile hinter der reflektierten Stoßwelle



**Abb. 8.2:** Arrheniusauftragung für den unimolekularen Zerfall des Glyoxals bei einer mittleren Dichte von  $\bar{\rho} = 1.43 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$ . Unterschiedliche Symbole kennzeichnen die verschiedenen Reaktionskanäle. Die durchgezogenen Geraden repräsentieren die zugehörige lineare Anpassung. Die Fehlerbalken geben den statistischen und systematischen Fehler wieder. (■)  $(\text{CHO})_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{HCO} + \text{M}$  (14); (○)  $(\text{CHO})_2 + \text{M} \rightleftharpoons 2\text{CO} + \text{H}_2 + \text{M}$  (13); (▽)  $(\text{CHO})_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{CO} + \text{M}$  (12).

im Temperaturbereich von  $1208 \text{ K} < T < 1448 \text{ K}$  und Drücken von  $1511 \text{ mbar} < p < 1869 \text{ mbar}$  aufgenommen. Die mittlere Dichte betrug  $\bar{\rho} = 1.58 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$ . Die Anfangskonzentration des Glyoxals wurde zwischen  $0.5 - 2\%$  variiert.

Die Auswertung der erhaltenen Glyoxal-Konzentrations-Zeit-Profile erfolgte auf Grundlage des im vorherigen Kapitel erhaltenen Arrheniusausdruckes für den HCO-bildenden Zerfallskanal. Dabei wurde genau wie bei der Auswertung der HCO-Profile neben dem HCO-Kanal entweder nur der Formaldehyd- oder der CO-bildende Kanal im Reaktionsmechanismus berücksichtigt. Abbildung 8.3 zeigt zwei bei unterschiedlichen Temperaturen erhaltene Glyoxal-Konzentrations-Zeit-Profile.



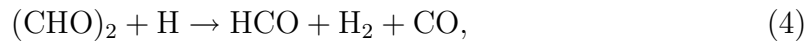
**Abb. 8.3:** Glyoxalzerfall hinter der reflektierten Stoßwelle. (a) Experimentelle Glyoxal-Konzentrations-Zeit-Profile mit 1.11% Glyoxal in Argon und entsprechende Simulationen. (I)  $T = 1309$  K und  $p = 1.69$  bar und (II)  $T = 1393$  K und  $p = 1.60$  bar. (b) Sensitivitätsanalyse des Experiments (I). Für die Auswertung wurde lediglich der HCO- und Formaldehydbildende Kanal des Glyoxalzerfalls berücksichtigt.

Die durchgezogenen Kurven entsprechen einer Auswertung, bei der nur der Formaldehydkanal (12) berücksichtigt wurde.

Es zeigte sich, dass die resultierenden Geschwindigkeitskonstanten für den Formaldehydkanal leicht höher waren (im Mittel um den Faktor 1.3) als die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten bei Annahme des CO-Kanals. Der Grund dafür liegt in der Formaldehydbildung selbst. Der Formaldehyd reagiert nach Reaktion (3),



mit den aus dem HCO-Zerfall gebildeten Wasserstoffatomen und konkurriert auf diese Weise mit Reaktion (4),



der direkten Reaktion des Glyoxals mit den gebildeten H-Atomen. Dies führt zu einer längeren Lebensdauer des Glyoxals, was bei der Simulation durch höhere  $k_{12}$ -Werte kompensiert werden musste. Der Effekt ist allerdings klein, da durch Reaktion (3) wiederum HCO und damit auch H-Atome gebildet werden. Dieses recht komplexe Wechselspiel von H-verbrauchenden und HCO- und H-bildenden Reaktionen lässt sich auch aus der Sensitivitätsanalyse in Abbildung 8.3b ablesen. Alle genannten Reaktionen zeigen eine ähnliche zeitliche Entwicklung der Sensitivitätskoeffizienten. Sämtliche erhaltene Geschwindigkeitskonstanten sind in einer Arrheniusauftragung in Abbildung 8.4 dargestellt. Aufgrund des geringen Unterschiedes der erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten für die Annahme des Formaldehyd- beziehungsweise CO-Kanals, der in der Größenordnung der Streuung der Messergebnisse liegt, können die Daten hinreichend genau durch eine gemeinsame Anpassung nach Arrhenius wiedergegeben werden, die den Mittelwert der jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten des Formaldehyd- und CO-Kanals berücksichtigt.

$$k_{12} + k_{13} = 8.4 \times 10^{17} \exp(-226 \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$(\Delta \log(k_{12} + k_{13}) = \pm 0.20)$$

Das Verhältnis der beiden Kanäle zueinander konnte durch diese Messungen nicht näher bestimmt werden.

Die Ergebnisse der HCO- und Glyoxalexperimente ist in Abbildung 8.5 in Form einer Arrheniusauftragung vergleichend dargestellt. Die Summe der beiden Kanäle



$k_{12} + k_{13}$  aus der Glyoxalauswertung (durchgezogene Linie in Abbildung 8.5) liegt konsistent in dem auf Grundlage der HCO-Messungen aufgespannten Bereich (gepunktete Linien). Da die aus den Glyoxalmessungen ermittelten Werte sehr nahe an den aus den HCO-Messungen unter Annahme des CO-Kanals Arrheniusausdruckes liegen, weisen die Ergebnisse darauf hin, dass der CO-Kanal in diesem Druckbereich dominierend gegenüber dem Formaldehydkanal ist.

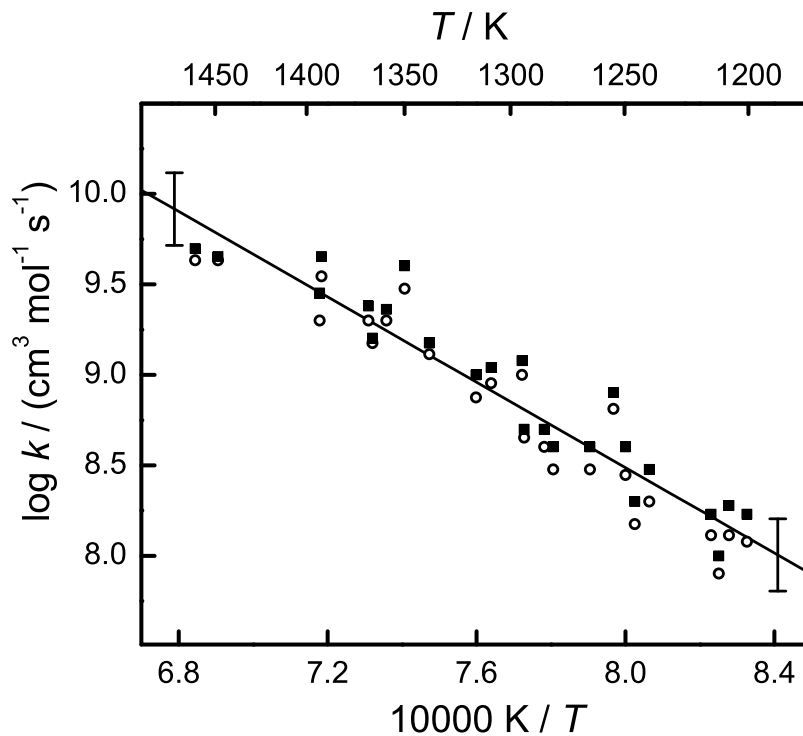
Aus der Addition der einzelnen Zerfallskanäle ergibt sich der Gesamtkanal  $k_{\text{ges}}$  zu

$$k_{\text{ges}} = k_{12} + k_{13} + k_{14} = 1.7 \times 10^{18} \exp(-230 \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

$$(\Delta \log k_{\text{ges}} = \pm 0.21)$$

### 8.1.3 Fehlerbetrachtung

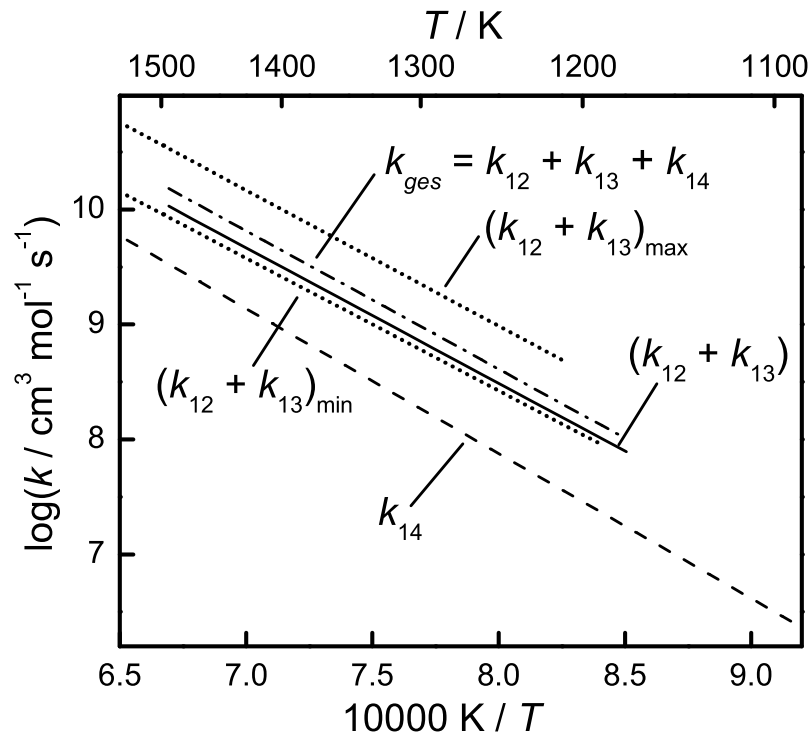
Eine Fehlerabschätzung für die Geschwindigkeitskonstanten wurde zunächst für die im vorherigen Abschnitt ermittelte Geschwindigkeitskonstante des HCO-Kanals durchgeführt und dann auf die Glyoxalmessungen übertragen. Einen wesentlichen Einfluss auf das HCO-Profil haben Reaktion (4),  $(\text{CHO})_2 + \text{H} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2 + \text{HCO}$ , als zusätzliche HCO-bildende Reaktion und der unimolekulare Zerfall des HCO-Radikals (2),  $\text{HCO} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H} + \text{O} + \text{M}$ , als dominierende HCO-Zerfallsreaktion. Dabei wurde für den von Friedrichs et al. [22] bestimmten unimolekularen Zerfall des HCO-Radikals ein Fehler von  $\pm 15\%$  angesetzt. Der in der Arbeit von Friedrichs et al. angegebene maximale Fehler von nahezu  $\pm 50\%$  scheint ohne gleichzeitige Anpassung weiterer Parameter in diesem Zusammenhang nicht sinnvoll. Die Geschwindigkeitskonstante für Reaktion (4) wurde im Rahmen dieser Arbeit bis zu einer maximalen Temperatur von  $T \approx 1100$  K gemessen. Wie in Kapitel 6.4 diskutiert ist es jedoch denkbar, dass die Reaktion durch einen nicht-linearen Arrheniusausdruck beschrieben werden muss. Daher sind gerade bei Temperaturen  $T > 1100$  K deutlich Abweichungen von dem in Tabelle 6.2 angegebenen Geschwindigkeitsausdruck möglich. Im Rahmen der Fehlerabschätzung wurde eine Erhöhung dieser Geschwindigkeitskonstanten um  $+50\%$  berücksichtigt. Weiterhin muss bei einer Fehlerabschätzung der Fehler der Konzentration durch eine Variation des Verstärkungsfaktors  $G$  berücksichtigt werden ( $G \pm 15\%$ ). Zusätzlich zu diesen systematischen Fehlern wurde für eine abschließende Fehlerangabe auch der statistische Fehler ( $1\sigma$ -Fehler des Mittel-



**Abb. 8.4:** Arrheniusauftragung für den unimolekularen Zerfall des Glyoxals bei einer mittleren Dichte von  $\bar{\rho} = 1.58 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ . Die Fehlerbalken repräsentieren die Summe aus statistischem und systematischen Fehlern. (■)  $(\text{CHO})_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{CO} + \text{M}$  (12); (□)  $(\text{CHO})_2 + \text{M} \rightleftharpoons 2\text{CO} + \text{H}_2 + \text{M}$  (13). Die Gerade entspricht einer linearen Anpassung des Mittelwertes aus CO- und formaldehydbildendem Kanal.

wertes) berücksichtigt.

Der Einfluss einer Variation der genannten Parameter auf die aus den HCO-Experimenten ermittelten Geschwindigkeitskonstanten  $k_{12}$ ,  $k_{13}$  und  $k_{14}$ , wurde zunächst unabhängig voneinander betrachtet. Abschließend wurde der Mittelwert aus dem größten einzelnen Fehler und dem kumulativ maximalen Fehler als realistischer Fehler angenommen und somit eine gewisse Fehlerkompensation berücksich-



**Abb. 8.5:** Arrheniusauftragung für den unimolekularen Zerfall des Glyoxals bei einer mittleren Dichte von  $\bar{\rho} \approx 1.53 \times 10^{-5}$  mol/cm<sup>3</sup>. (----)  $(\text{CHO})_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{HCO} + \text{M}$  (14) aus den HCO-Messungen; (—)  $(\text{CHO})_2 + \text{M} \rightleftharpoons 2\text{CO} + \text{H}_2 + \text{M}$  (13) und  $(\text{CHO})_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{CO} + \text{M}$  (12) aus den Glyoxalmessungen; (-·-·-) Gesamtzerfall,  $k_{\text{ges}} = k_{12} + k_{13} + k_{14}$ , aus beiden Messungen ermittelt; (····) Bereich der zu erwartenden Summe aus  $k_{12} + k_{13}$  gemäß den HCO-Messungen.

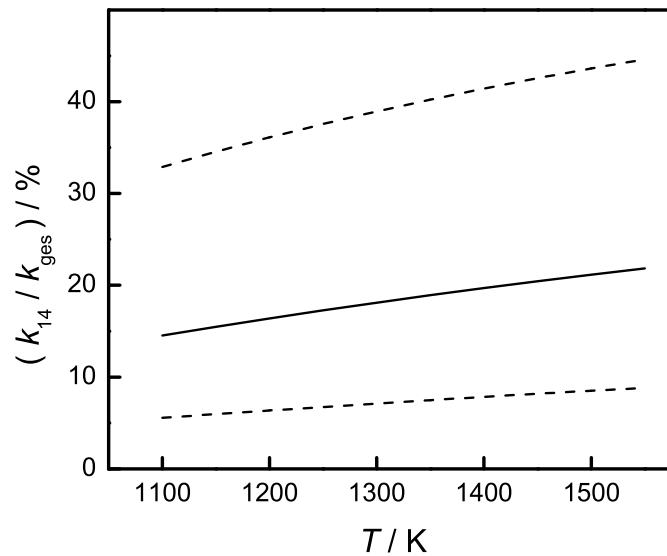
tigt:

$$\Delta \log k_{12} = \pm 0.17$$

$$\Delta \log k_{13} = \pm 0.18$$

$$\Delta \log k_{14} = \pm 0.26$$

Basierend auf dem Fehler für  $k_{14}$  wurde der Fehler für die aus dem Glyoxalzerfall ermittelten Geschwindigkeitskonstanten abgeschätzt. Abschließend wurde wiederum ein Fehler für die Summe der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{12} + k_{13}$  angenommen, der sich aus dem Mittelwert des kumulativ maximalen Fehlers und dem größten



**Abb. 8.6:** Anteil des HCO-Kanals (14) am Gesamtzerfall des Glyoxals bei einer mittleren Dichte von  $\bar{\rho} \approx 1.5 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ . Die gestrichelten Linien geben den maximalen Fehler an.

Fehler der einzelnen Variation ergab:

$$\Delta \log(k_{12} + k_{13}) = \pm 0.20$$

Der Fehler des Gesamtkanals ergibt sich aus den Fehlern von  $k_{12} + k_{13}$  und  $k_{14}$  zu:

$$\Delta \log k_{\text{ges}} = \pm 0.21$$

In Abbildung 8.6 ist der aus den Arrheniusausdrücken für den HCO-Kanal (14) und den Gesamtkanal berechnete Anteil des HCO-Kanals gezeigt. Zu erkennen ist, dass der HCO-Anteil am Gesamtkanal leicht von  $\approx 14\%$  bei  $T = 1100 \text{ K}$  auf  $\approx 22\%$  bei  $T = 1550 \text{ K}$  zunimmt. Bedingt durch die Fehler von  $k_{14}$  und  $k_{\text{ges}}$  ergeben sich recht weite Fehlergrenzen. So folgt beispielsweise für eine Temperatur von  $T = 1300 \text{ K}$  bei einem Kanalanteil von  $19\%$  ein maximaler Fehlerbereich von  $7 - 39\%$ .

## 8.2 Experimente bei $p = 0.25$ bar

### 8.2.1 HCO - Nachweis

Analog zu den Messungen bei  $p = 1.5$  bar wurde der Glyoxalzerfall auch hinter der einfallenden Stoßwelle in einem Temperaturbereich von  $1185 \text{ K} < T < 1630 \text{ K}$  bei Drücken um  $232 < p < 270$  mbar und einer mittleren Dichte von  $\bar{\rho} = 2.19 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$  untersucht. Mit Glyoxalanfangsmolenbrüche von  $1 - 2\%$ , waren die sich ergebenden Glyoxalkonzentrationen um etwa einen Faktor 5 niedriger als bei den Experimenten hinter der reflektierten Welle.

Abbildung 8.7a zeigt zwei HCO-Konzentrations-Zeit-Profile und deren numerische Simulation. Die zugehörige Sensitivitätsanalyse (Abbildung 8.7b) für das zweite Experiment zeigt, dass die Reaktion (14) mit Abstand die wichtigste Reaktion für den anfänglichen Anstieg des HCO-Profils ist. Die Auswertung der HCO-Konzentrations-Zeit-Profile erfolgte analog zu der in Kapitel 8.1.1 beschriebenen Vorgehensweise.

Für den HCO-Kanal ergab sich folgender Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante:

$$k_{14} = 5.25 \times 10^{16} \exp(-206 \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$(\Delta \log k_{14} = \pm 0.13)$$

Für den Formaldehydkanal (12) ergab sich:

$$k_{12} = 5.30 \times 10^{18} \exp(-178 \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$(\Delta \log k_{12} = \pm 0.26)$$

Und für den CO-Kanal (13):

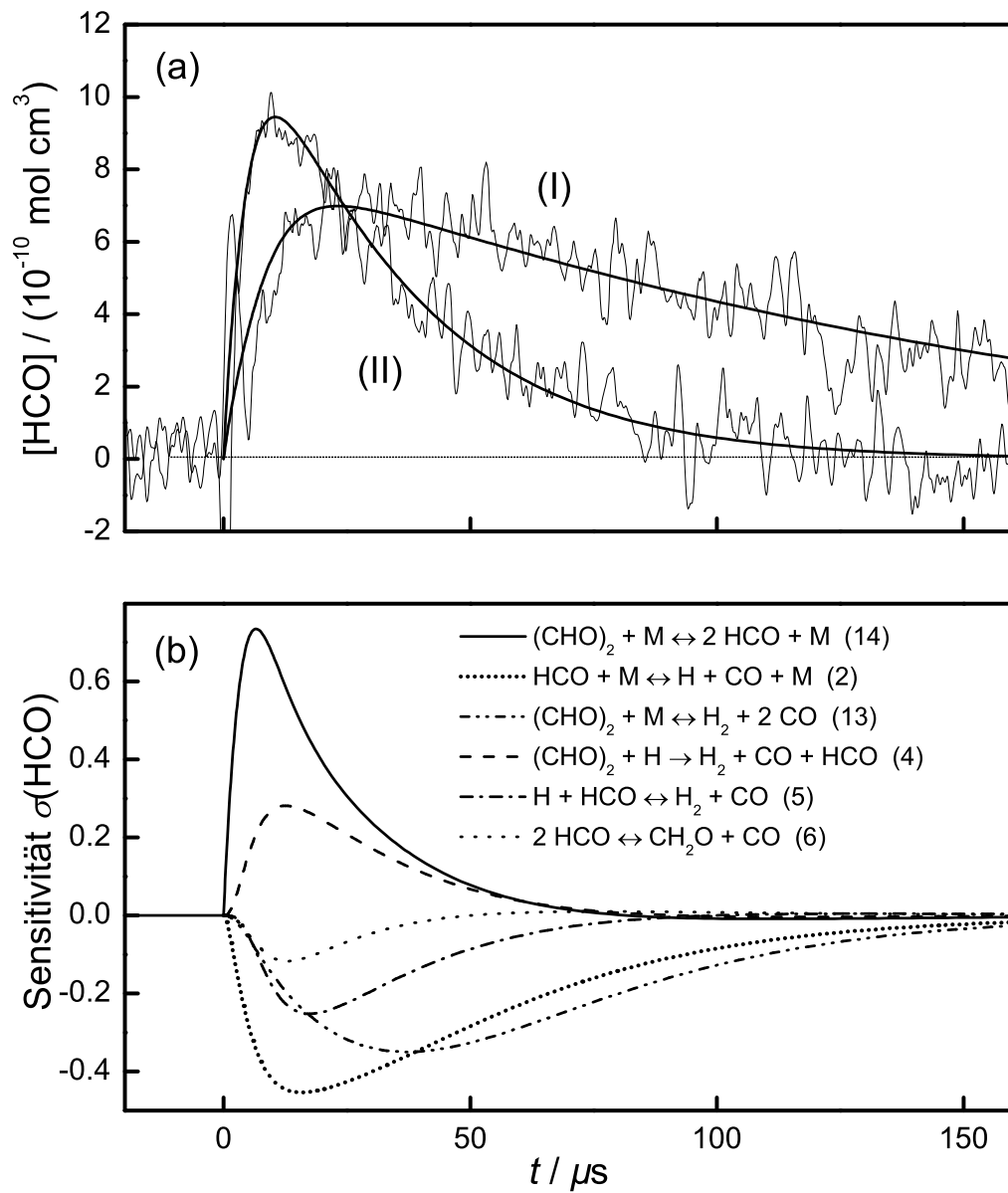
$$k_{13} = 7.39 \times 10^{15} \exp(-169 \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$(\Delta \log k_{13} = \pm 0.24)$$

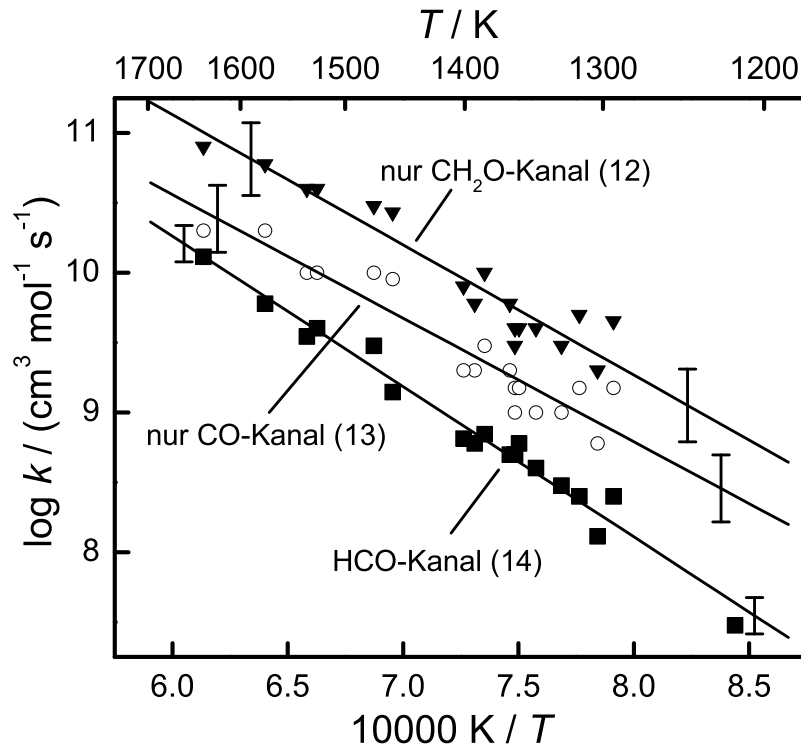
Die angegebenen Fehler wurden wie bereits in Kapitel 8.1.3 beschrieben ermittelt.

### 8.2.2 Glyoxal - Nachweis

Analog zu den Glyoxalmessungen hinter der reflektierten Stoßwelle wurde der Glyoxalzerfall hinter der einfallenden Stoßwelle in einem Temperaturbereich von

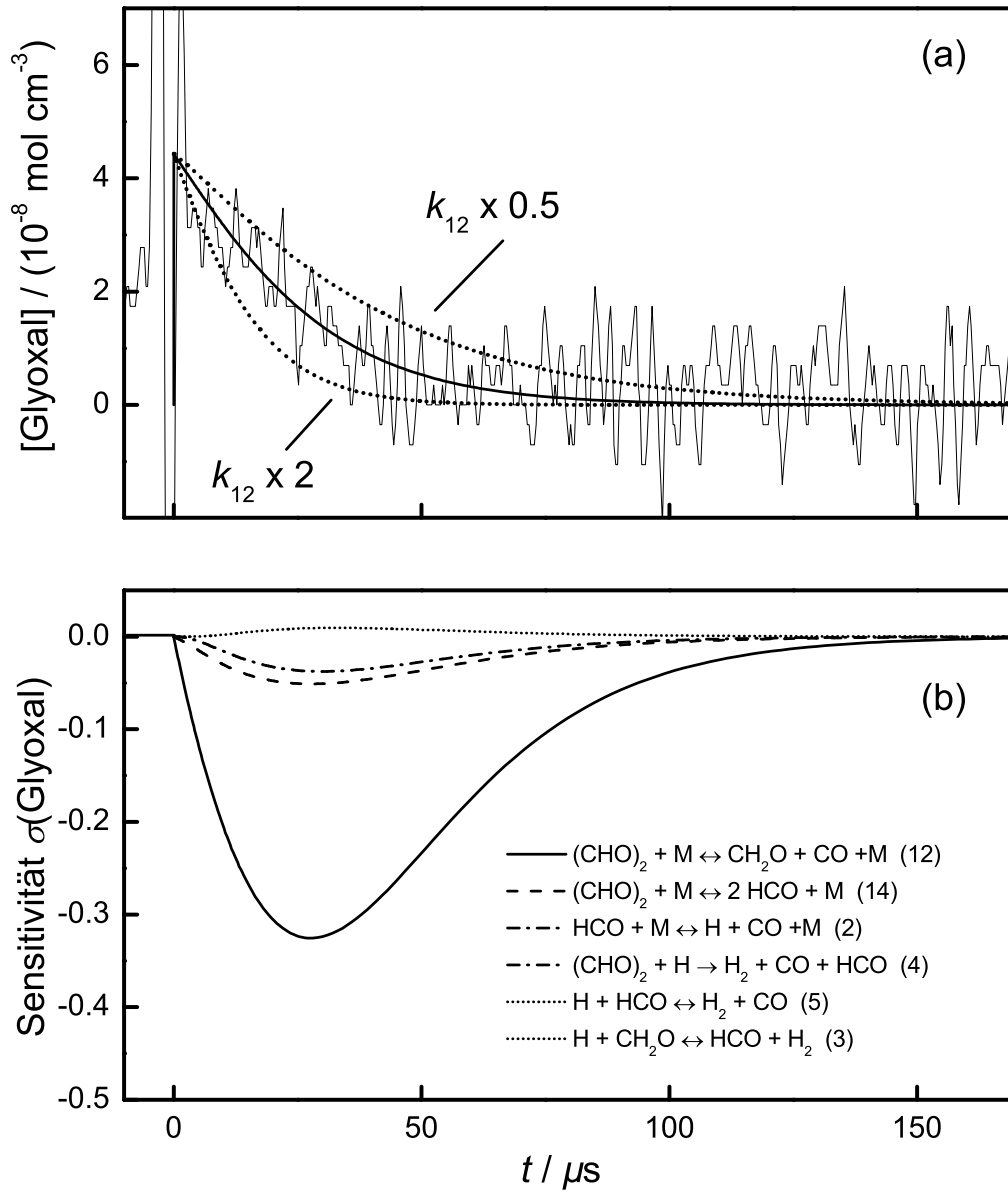


**Abb. 8.7:** Glyoxalzerfall hinter der einfallenden Stoßwelle. (a) Experimentelle HCO-Konzentrations-Zeit-Profile mit 2.0% Glyoxal in Argon und entsprechende Simulationen. (I)  $T = 1368 \text{ K}$  und  $p = 0.24 \text{ bar}$  und (II)  $T = 1438 \text{ K}$  und  $p = 0.26 \text{ bar}$ . (b) Sensitivitätsanalyse des Experiments (II). Für die Auswertung wurde lediglich der HCO- und CO-bildende Kanal des Glyoxalzerfalls berücksichtigt.



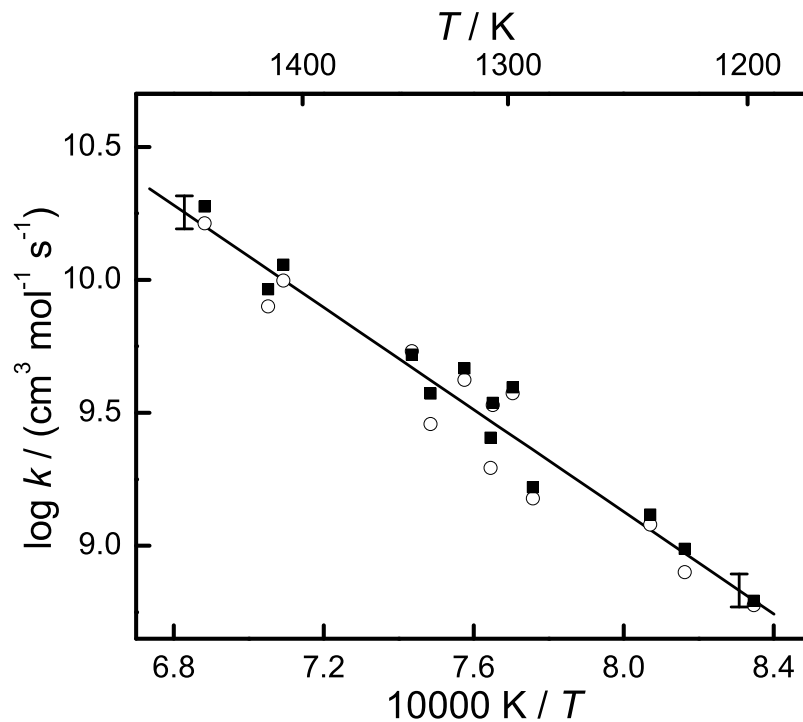
**Abb. 8.8:** Arrheniusauftragung für den unimolekularen Zerfall des Glyoxals bei einer mittleren Dichte von  $\bar{p} = 2.57 \times 10^{-6}$  mol/cm<sup>3</sup>. Unterschiedliche Symbole kennzeichnen die verschiedenen Reaktionskanäle. Die durchgezogenen Geraden repräsentieren die zugehörige lineare Anpassung. Die Fehlerbalken berücksichtigen sowohl statistische als auch systematische Fehler. (■)  $(\text{CHO})_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{HCO} + \text{M}$  (14); (○)  $(\text{CHO})_2 + \text{M} \rightleftharpoons 2\text{CO} + \text{H}_2 + \text{M}$  (13); (▼)  $(\text{CHO})_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{CO} + \text{M}$  (12).

1198 K  $< T <$  1453 K bei Drücken von 253 mbar  $< p <$  305 mbar und einer mittleren Dichte von  $\bar{p} = 2.57 \times 10^{-6}$  mol/cm<sup>3</sup> beobachtet. Aufgrund der geringen Dichte war es notwendig, Glyoxalmischungen mit einem hohen Anfangsstoffmengenanteil von  $x_{\text{Glyoxal}} \approx 2\%$  in Argon einzusetzen. Abbildung 8.9a zeigt ein Glyoxal-Konzentrations-Zeit-Profil bei einer Temperatur von  $T = 1410$  K einem Druck von  $p = 267$  mbar und einem Anfangsmolenbruch von  $x_{\text{Glyoxal}} = 1.93\%$ . Die durchgezogene Kurve zeigt die zugehörige Simulation, bei der neben dem HCO-bildenden Kanal (14) lediglich der Formaldehydkanal (12) für den Glyoxalzerfall berücksichtigt wurde. Im Vergleich zu den Messungen hinter der reflektierten Welle ergeben sich



**Abb. 8.9:** Glyoxalzerfall hinter der einfallenden Stoßwelle. (a) Experimentelles Glyoxal-Konzentrations-Zeit-Profil mit 1.93% Glyoxal in Argon und entsprechende Simulation (durchgezogene Kurve) bei  $T = 1410 \text{ K}$  und  $p = 0.27 \text{ bar}$ . Die gestrichelten Kurven geben zwei Simulationen mit  $k_{12} \times 2$  und  $k_{12} \times 0.5$  wieder. (b) Sensitivitätsanalyse. Für die Auswertung wurde lediglich der Formaldehyd- und HCO-bildende Kanal des Glyoxalzerfalls berücksichtigt.

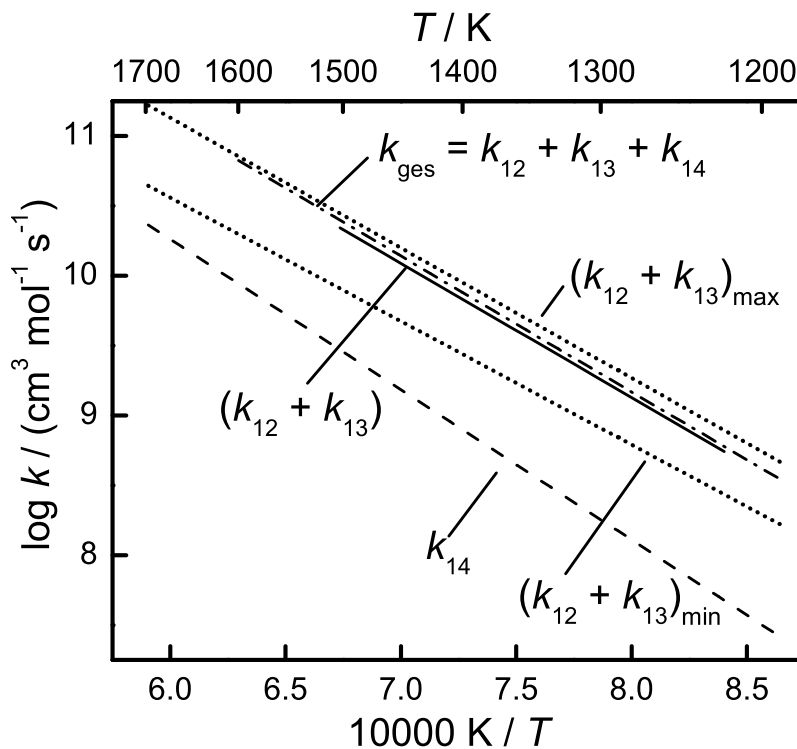




**Abb. 8.10:** Arrheniusauftragung für den unimolekularen Zerfall des Glyoxals bei einer mittleren Dichte von  $\bar{\rho} = 2.57 \times 10^{-6}$  mol/cm<sup>3</sup>. Unterschiedliche Symbole kennzeichnen Auswertungen mit verschiedenen Reaktionskanälen. (■)  $(\text{CHO})_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{CO} + \text{M}$  (12); (○)  $(\text{CHO})_2 + \text{M} \rightleftharpoons 2\text{CO} + \text{H}_2 + \text{M}$  (13). Die durchgezogene Gerade ist die zugehörige lineare Anpassung des Mittelwertes der beiden Auswertungen.

deutlich schlechtere Signal-zu-Rausch-Verhältnisse. Wie die beiden Simulationen mit  $k_{12} \times 2$  und  $k_{12} \times 0.5$  zeigen, war es dennoch möglich die Geschwindigkeitskonstanten der Glyoxal-Zerfallskanäle (12) bzw. (13) zu bestimmen. Im Gegensatz zu dem in Abbildung 8.3 gezeigten Experiment spielen Nebenreaktionen eine untergeordnete Rolle.

Abbildung 8.10 zeigt die Arrheniusauftragung der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten unter der Annahme des CO-Kanals (13) beziehungsweise des Formaldehydkanals (12). Innerhalb der Streuung der Messdaten lieferten Auswertungen nahezu identische Werte, die durch den folgenden Arrheniusausdruck gut wiedergegeben



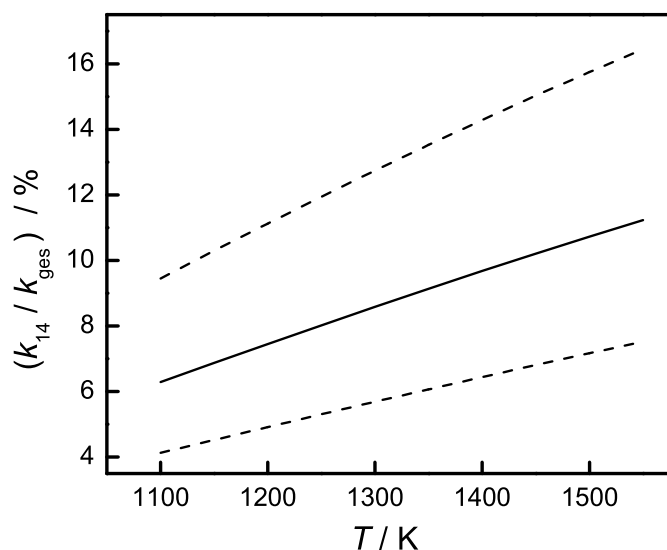
**Abb. 8.11:** Arrheniusauftragung für den unimolekularen Zerfall des Glyoxals bei einer mittleren Dichte von  $\bar{\rho} \approx 2.34 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$ . (----)  $(\text{CHO})_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{HCO} + \text{M}$  (14) aus den HCO-Messungen; (—)  $(\text{CHO})_2 + \text{M} \rightleftharpoons 2\text{CO} + \text{H}_2 + \text{M}$  (13) und  $(\text{CHO})_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{CO} + \text{M}$  (12) aus den Glyoxalmessungen; (-·-·-) Gesamtzerfall,  $k_{\text{ges}} = k_{12} + k_{13} + k_{14}$ , aus beiden Messungen ermittelt; (····) Bereich der zu erwartenden Summe aus  $k_{12} + k_{13}$  nach den HCO-Messungen.

werden können:

$$k_{12+13} = 6.5 \times 10^{16} \exp(-184 \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$(\Delta \log k_{12+13} = \pm 0.06)$$

Abbildung 8.11 zeigt die aus den HCO- und Glyoxalmessungen ermittelten Arrheniusausdrücke vergleichend in einem Diagramm. Die Summe der Geschwindigkeitskonstanten der beiden Reaktionen (12) und (13) aus den Glyoxalmessungen liegt im durch die HCO-Messungen eingegrenzten Bereich und bestätigt somit die Konsistenz der Messungen. Im Gegensatz zu den Ergebnissen bei hohen Drücken scheint



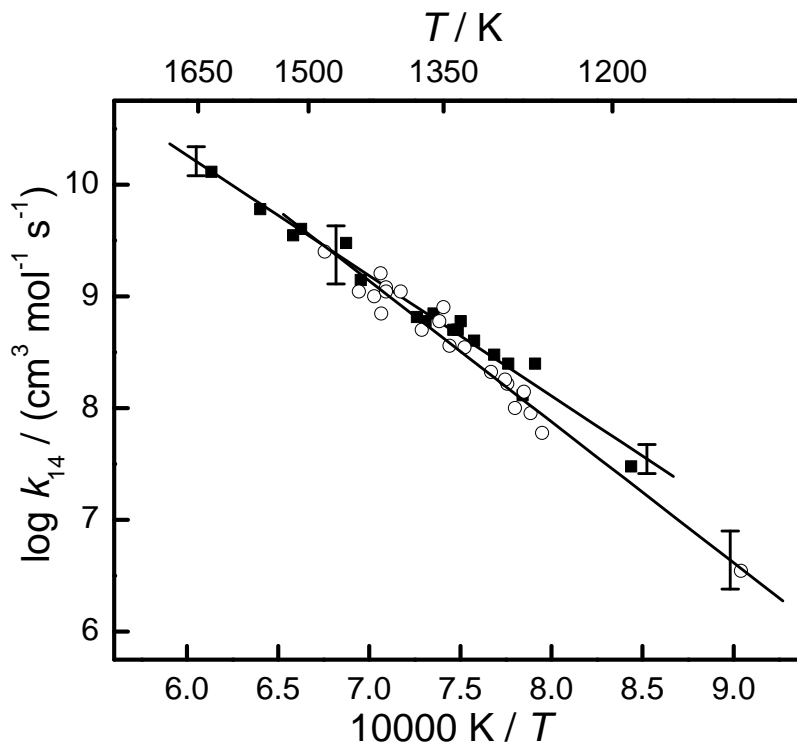
**Abb. 8.12:** Anteil des HCO-Kanals (14) am Gesamtzerfall des Glyoxals bei einer mittleren Dichte von  $\bar{\rho} \approx 2.4 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$ . Die gestrichelten Linien geben den maximalen Fehler an.

hier jedoch die dominierende Zerfallsreaktion der Formaldehydkanal zu sein. Für den Gesamtkanal ergibt sich der folgende Arrheniusausdruck:

$$k_{\text{ges}} = 8.8 \times 10^{16} \exp(-186 \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$(\Delta \log k_{\text{ges}} = \pm 0.07)$$

Abbildung 8.12 zeigt den sich ergebenden Anteil des HCO-Zerfalls am Gesamtzerfall. Insgesamt ergibt sich eine leicht positive Temperaturabhängigkeit und ein im Vergleich zur Messung bei hohen Drücken ( $p \approx 1.5 \text{ bar}$ ) etwas kleinerer HCO-Kanal-Anteil. Da der Fehler für  $k_{\text{ges}}$  klein ist, konnte auch der HCO-Kanal recht genau bestimmt werden. Beispielsweise ergibt sich für  $T = 1300 \text{ K}$  bei einem HCO-Kanalanteil von 9% ein maximaler Fehlerbereich von 6 – 13%.

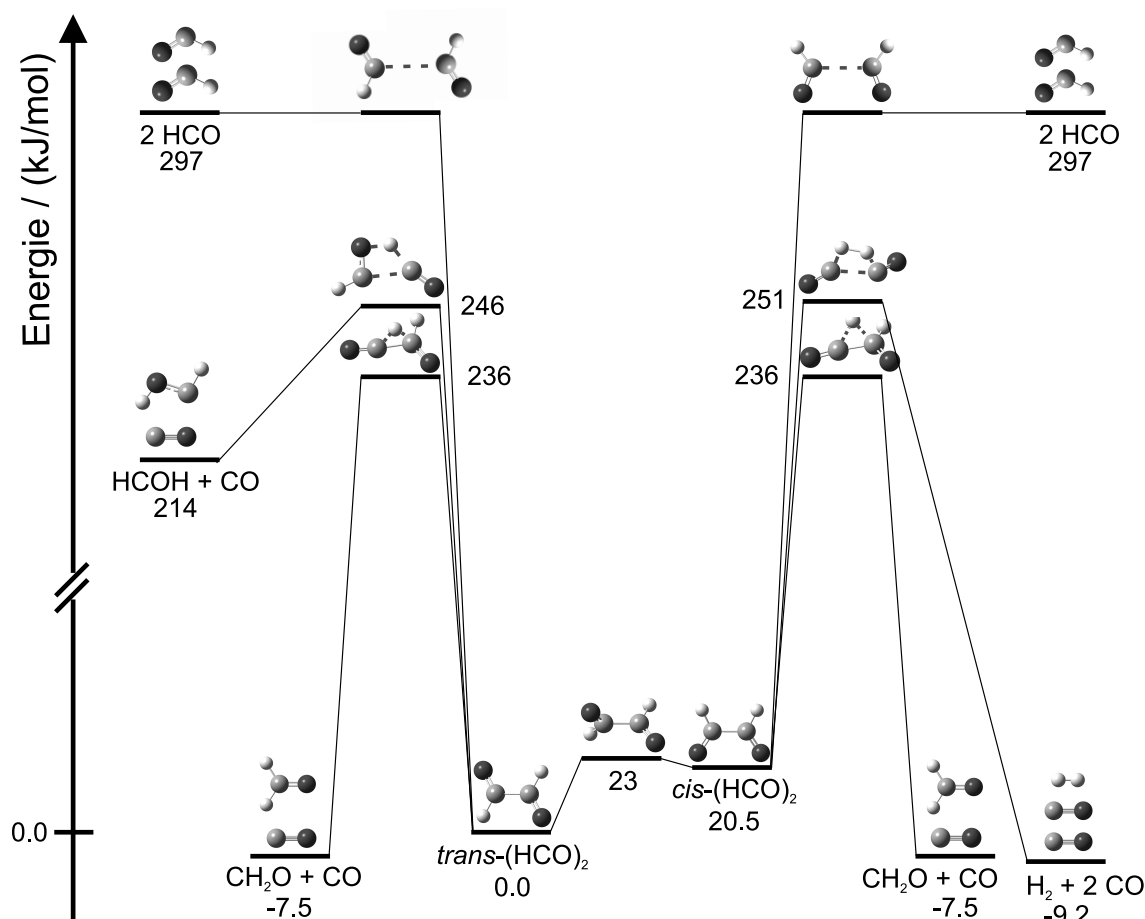


**Abb. 8.13:** Vergleichende Arrheniusauftragung der Ergebnisse der HCO-Messungen für  $k_{14}$  (■) Mittlere Dichte  $\bar{\rho} = 2.34 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$ . (○) Mittlere Dichte  $\bar{\rho} = 1.53 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ .

## 8.3 Diskussion

### 8.3.1 Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten

Mit Hilfe des HCO-Nachweises war es möglich, den direkten Zerfallskanal (14),  $(\text{CHO})_2 + \text{M} \rightleftharpoons 2\text{HCO} + \text{M}$ , sowohl hinter der einfallenden Welle bei mittleren Dichten um  $\bar{\rho} = 2.34 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$  als auch hinter der reflektierten Welle bei mittleren Dichten um  $\bar{\rho} = 1.53 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$  zu bestimmen. In Abbildung 8.13 sind die in beiden Druckbereichen ermittelten Geschwindigkeitskonstanten vergleichend dargestellt. Die aufgetragenen bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten zeigen für die unterschiedlichen Druckbereiche und damit Dichten nahezu identische Werte. Das weist darauf hin, dass sich der unimolekulare Zerfall des Glyoxals im Niederdruckbereich befindet. Allerdings könnte die für den höheren Dichtebereich erhaltene etwas



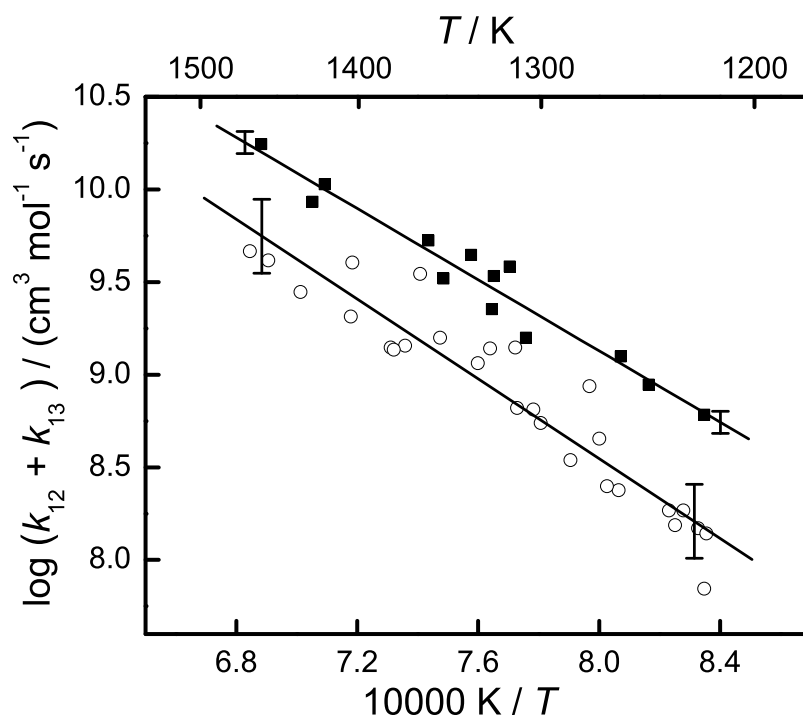
**Abb. 8.14:** Potentialfläche von Glyoxal basierend auf G3-Energien von Koch et al. [162]. Die Aktivierungsbarrieren wurden skaliert, um die experimentell beobachtete Kanalverteilung von Hepburn et al. [156] nach einer Anregung des Glyoxals mit 272 kJ/mol ( $\lambda = 440$  nm) zu reproduzieren.

höhere Aktivierungsenergie bei gleichzeitig etwas niedrigeren  $k_{14}$ -Werten bereits auf einen beginnenden Fall-Off Effekt hinweisen.

Abbildung 8.14 zeigt die von Koch et al. [162] auf G3-Energien basierende Potentialfläche des Glyoxals. Dabei wurden die von Koch et al. angegebenen Energien geringfügig um bis zu 8 kJ/mol skaliert, um die mittels einer RRKM-Rechnung erhaltene Kanalverteilung an experimentelle Ergebnisse anzupassen [163]. Hepburn et al. [156] beobachteten nach einer Anregung des Glyoxals mit 272 kJ/mol ( $\lambda = 440$  nm) eine Kanalverteilung von 65% für den Formaldehyd-Kanal, 28% für den CO-Kanal und 7% für den HCOH-Kanal. Die energetische Lage des HCO-Kanals

wurde ebenfalls mittels einer G3-Rechnung bestimmt und liegt übereinstimmend mit experimentellen und theoretischen Studien [155, 158–161] bei  $\approx 297$  kJ/mol. Das der energetisch sehr hoch liegende HCO-Kanal überhaupt mit den anderen Zerfallskanälen konkurrieren kann ist darauf zurückzuführen, dass die Zustandsdichte für lockere Übergangszustände, wie es der einfache CC-Bindungsbruch darstellt, höher ist als für starre Übergangszustände mit einer ausgeprägten Aktivierungsbarriere. Dies führt zu höheren spezifischen Geschwindigkeitskonstanten  $k(E)$  und letztlich auch konkurrenzfähigen Werten der thermischen Geschwindigkeitskonstante für den HCO-Kanal. Für eine quantitative Erklärung der leicht positiven Druckabhängigkeit des Anteils des HCO-Kanals am Gesamtzerfall muss ein Wechselspiel mit Stoßprozessen und den anderen Zerfallskanälen betrachtet werden (siehe Kapitel 8.3.3).

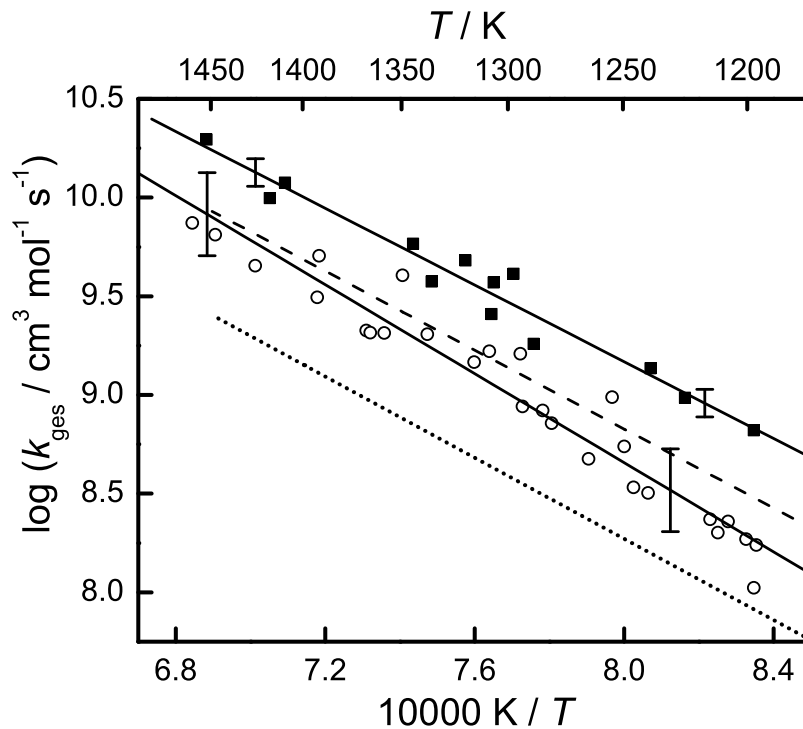
In Abbildung 8.15 sind in einer Arrheniusauftragung vergleichend die Summe der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{12}+k_{13}$  dargestellt. Im Gegensatz zum HCO-Kanal, bei dem die bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten für die beiden Dichten nahezu gleich sind, zeigt sich hier ein deutlicher Unterschied. Die bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten sind für die niedrigen Dichten im Mittel um den Faktor 4 größer. Daraus lässt sich schließen, dass die Reaktionen (12) und (13) nahe des Hochdruckbereichs des Zerfalls ablaufen. Im Hochdruckbereich wäre die Geschwindigkeitskonstante nicht mehr druckabhängig, was zu einem erwarteten Unterschied der experimentellen Geschwindigkeitskonstanten entsprechend dem mittleren Dichteverhältnis von ca. 6.5 führen würde. Das im Gegensatz zum HCO-Kanal die Reaktionskanäle (12) und (13) nicht mehr im Niederdruckbereich ablaufen, lässt sich qualitativ mit Hilfe der starren Übergangszustände erklären. Diese sind mit vergleichsweise geringen  $k(E)$ -Werten verbunden, so dass durch Stoßaktivierungsprozesse bereits bei niedrigen Gesamtdichten die Zustände oberhalb der Energiebarrieren merklich besetzt werden können (im Hochdruckbereich sind diese Zustände thermisch besetzt). Bereits die Tatsache, dass die Reaktionskanäle (12) und (13) eine deutlich geringere Druckabhängigkeit als der HCO-Kanal aufweisen, erklärt, warum der Anteil des HCO-Kanals am Gesamtzerfall von  $\approx 8\%$  bei  $\bar{\rho} = 2.34 \times 10^{-6}$  mol/cm<sup>3</sup> auf  $\approx 18\%$  bei  $\bar{\rho} = 1.53 \times 10^{-5}$  mol/cm<sup>3</sup> ansteigt.



**Abb. 8.15:** Vergleichende Arrheniusauftragung der Ergebnisse der Glyoxalmessungen für  $k_{12} + k_{13}$ . (■) Mittlere Dichte  $\bar{\rho} = 2.34 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ . (○) mittlere Dichte  $\bar{\rho} = 1.53 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$

### 8.3.2 Literaturvergleich des Gesamtzerfalls

Die Geschwindigkeitskonstanten des Gesamtzerfalls von Glyoxal,  $k_{\text{ges}} = k_{12} + k_{13} + k_{14}$  sind in Abbildung 8.16 für die beiden Dichtebereiche zusammen mit den von Saito et al. [135] ermittelten Geschwindigkeitskonstanten dargestellt. Es ergeben sich große Unterschiede der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten von bis zu einem Faktor 2.5. Saito et al. untersuchten den Gesamtzerfall des Glyoxals bei Dichten von  $2.8 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3 < \rho < 3.4 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$  und bei Temperaturen zwischen  $1115 \text{ K} < T < 1455 \text{ K}$  hinter reflektierten Stoßwellen. Zum einen wurde dabei direkt das Glyoxal mittels UV/VIS-Absorption, zum anderen das entstehende CO mittels IR-Emissionsspektroskopie bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 4.63 \mu\text{m}$  nachgewiesen. Die Auswertung erfolgte unter der Annahme einer Reaktion 1. Ordnung, wobei der CO-Kanal als Hauptzerfallskanal angenommen wurde. Der HCO-bildende Kanal wurde dabei nicht berücksichtigt.



**Abb. 8.16:** Arrheniusauftragung des Glyoxal-Gesamtzerfalls  $k_{\text{ges}} = k_{12} + k_{13} + k_{14}$  (■) Mittleren Dichte  $\bar{\rho} = 2.34 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$ ; (○) Mittlere Dichte  $\bar{\rho} = 1.53 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ ; (---)  $\rho = 2.8 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$ , Saito et al. [135]; (····)  $\rho = 1.2 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ , Saito et al. [135]

In Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit erhaltenen Daten, fanden Saito et al. eine ausgeprägte Druckabhängigkeit der bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten. Ebenso stimmen die Aktivierungsenergien dieser Arbeit im Rahmen der Fehlergrenzen gut mit den Ergebnissen von Saito et al. überein. Die Absolutwerte der Geschwindigkeitskonstanten unterscheiden sich jedoch erheblich.

Nach den Ergebnissen dieser Arbeit ist eine einfache Auswertung der Glyoxal-Profile nach einer Reaktion 1. Ordnung nicht möglich, da die aus dem HCO-Zerfall entstehenden H-Atome den Glyoxalverbrauch durch die Reaktion (4),  $(\text{CHO})_2 + \text{H}$ , stark beschleunigen. Vernachlässigt man den HCO-Kanal, so erhält man deutlich zu hohe Werte für die Geschwindigkeitskonstante des Gesamtzerfalls. Folglich ist die wirkliche Diskrepanz zwischen den hier erhaltenen und von Saito et al. berichteten Werten mit einem Faktor  $\approx 5$  noch deutlich größer als oben angegeben. Der Grund für die-



sen experimentellen Widerspruch bleibt an dieser Stelle unklar. Fest steht, dass das in der Gesamtreaktion entstehende CO nicht nur dem CO-Kanal zugeordnet werden kann, da der unimolekulare HCO-Zerfall und die darauffolgende Reaktion (4) ebenfalls CO produzieren. Somit ist auch die von Saito prognostizierte Dominanz des CO-Kanals, die im Wesentlichen auf dem CO-Nachweis beruht, fraglich.

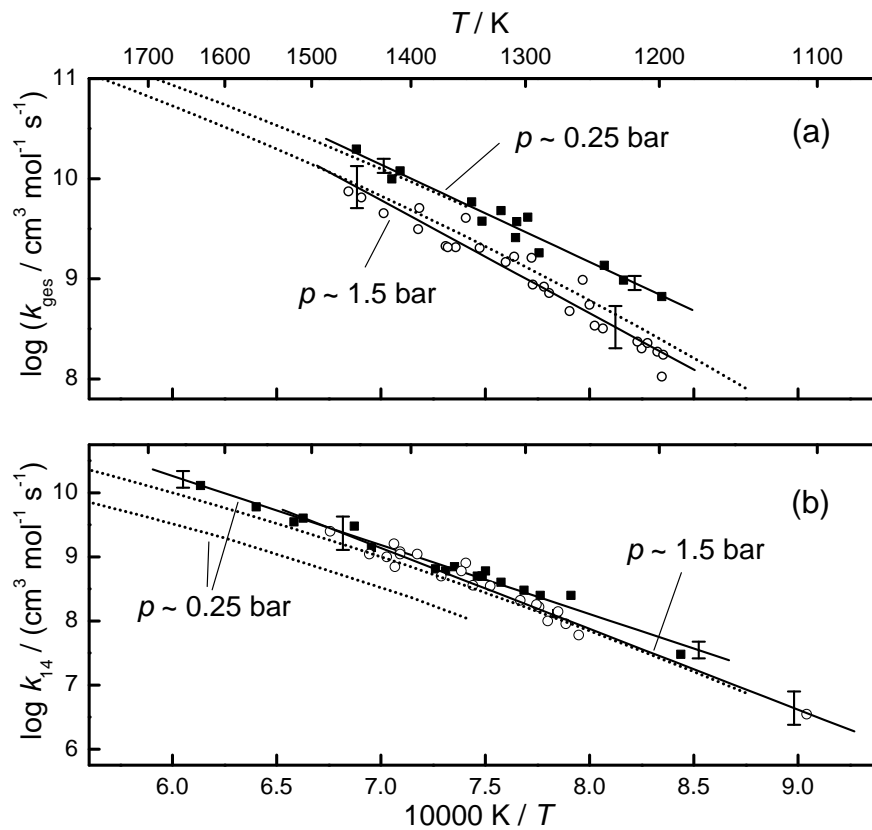
### 8.3.3 Theoretische Modellierung

Zum thermischen Glyoxal-Zerfall liegen vorläufige theoretische Rechnungen vor [163]. Die dazu benötigten spezifischen Geschwindigkeitskonstanten ( $k(E)$ -Werte) wurden mittels RRKM- (Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus) [164–169] und SACM-Rechnungen (statistical adiabatical channel model) [170, 171] erhalten. Die RRKM-Berechnungen dienten zur Bestimmung der spezifischen Geschwindigkeitskonstanten der starren Übergangszustände des CO-, CH<sub>2</sub>O- und HCOH-Kanals, wobei die Struktur von Li et al. [161] und die energetische Lage der Übergangszustände aus der Arbeit von Koch et al. [162] entnommen wurden. SACM-Berechnungen wurden für die Behandlung des lockeren Übergangszustandes des HCO-Kanals mit einem Programm durchgeführt [172], das auf dem vereinfachten SACM-Modell von Troe [170, 171] basiert. Der Anisotropieparameter betrug  $\alpha/\beta = 0.6$ .

Darauf aufbauend wurde die *internal energy master equation* mit Hilfe des Multiwell-Programm-Pakets von Barker et al. [173] stochastisch simuliert. Für die Modellierung der Stoßenergieübertragung wurde ein empirisches exponentielles Modell angesetzt. Als mittlere pro Abwärtsstoß übertragene Energie wurde in Übereinstimmung mit [23]  $-\langle \Delta E_{\text{down}} \rangle = 750 \text{ cm}^{-1}$  verwendet.

Wie aus Abbildung 8.17 hervorgeht, ergibt die theoretische Modellierung in beiden Druckbereichen eine sehr gute Übereinstimmung mit den ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für den Gesamtzerfall. Obwohl die berechneten Geschwindigkeitskonstanten den HCO-Kanal bei  $p \approx 1.5 \text{ bar}$  gut beschreiben, werden für  $p \approx 0.25 \text{ bar}$  viel zu niedrige bimolekulare Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten vorhergesagt (Faktor 3.5).

Der theoretisch simulierte starke Abfall der bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten mit fallendem Gesamtdruck weist auf einen sogenannten *population depletion*



**Abb. 8.17:** Vergleich von Experiment und theoretischer Modellierung. (a) Glyoxal-Gesamtzerfall,  $k_{\text{ges}}$ , (b) HCO-Kanal,  $k_{14}$ . (■) Mittlere Dichte  $\bar{\rho} = 2.34 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$ ; (○) Mittlere Dichte  $\bar{\rho} = 1.53 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ ; (⋯) Theoretische Modellierung.

*effect* hin. Dieser tritt auf, wenn energetisch tieferliegende Zerfallskanäle vorhanden sind, die im betrachteten Druckbereich vom Hochdruckbereich über den Fall-off- in den Niederdruckbereich übergehen. Dadurch bricht die Besetzung der Zustände des Reaktantenmoleküls bereits weit unter der Zerfallsschwelle des höherliegenden Kanals ein, so dass der energetisch ungünstigere Kanal weiter an Bedeutung verliert. Es handelt sich hierbei um einen typischen Effekt schwacher Stöße, der durch die schrittweise Aktivierung in kleineren Inkrementen hervorgerufen wird. Im vorliegenden Beispiel kann der von der Simulation vorhergesagte *population depletion effect* allerdings nicht experimentell nachgewiesen werden. Das bedeutet, dass das theoretische Modell entweder die aktivierten Komplexe oder die Stoßdeaktivierungsprozesse

noch nicht ganz richtig beschreibt.

Tendenziell richtig ist hingegen die berechnete Temperaturabhängigkeit des Anteils des HCO-Kanals, die in guter Übereinstimmung mit dem Experiment bei  $p \approx 1.5$  bar von 9.3% bei  $T = 1140$  K auf 14.4% bei  $T = 1400$  K ansteigt. Diese Temperaturabhängigkeit ist ganz wesentlich auf einen Rotationseffekt zurückzuführen. Bei lockeren Übergangszuständen trägt ein Teil der Rotationsenergie,  $(B - B^*) \cdot J(J + 1)$ , zur Überwindung der Rotationsbarriere bei, da die Rotationskonstante  $B^*$  des Übergangszustandes deutlich kleiner ist als  $B$ , die Rotationskonstante des Reaktanden.  $J$  ist hier die Rotationsquantenzahl der externen Rotation des Reaktantenmoleküls. Mit zunehmender Temperatur wird dieser Effekt deutlicher, da im Mittel höhere Rotationsniveaus besetzt sind und somit die *effektive* Barriere sukzessiv abnimmt.

Weitere theoretische Modellierungen und experimentelle Messungen sind notwendig, um den thermischen Glyoxalzerfall quantitativ zu verstehen. Dabei sollte auf theoretischer Seite insbesondere der Einfluss der Rotation und der Stoßaktivierung genauer untersucht werden. Auf experimenteller Seite ist es wünschenswert, insbesondere die Geschwindigkeitskonstante des HCO-Kanals zu verifizieren. Dazu könnten Experimente dienen, bei denen die Bildung von H-Atomen detektiert wird. Bei ausreichender Verdünnung der Reaktionsmischung sollte die H-Atom-Bildung ein direktes Maß für die Bildung des HCO-Radikals sein, das schnell in H und CO weiterzerfällt. Desweiteren sollte geprüft werden, inwieweit die Vernachlässigung des HCOH-Kanals bei der Auswertung der Experimente gerechtfertigt ist. Die theoretischen Rechnungen sagen für diesen Kanal im betrachteten Temperatur- und Druckbereich einen Anteil von immerhin 6%.

# Kapitel 9

## Zusammenfassung

Mit Hilfe der neu installierten Stoßwellenapparatur wurden in dieser Arbeit Hochtemperaturreaktionen des HCO- und NH<sub>2</sub>-Radikals untersucht. Als empfindliches Nachweisverfahren diente dabei die FM-Spektroskopie. Insbesondere konnten die Geschwindigkeitskonstanten für Reaktion (1), HCO + O<sub>2</sub>, ermittelt werden. Desweiteren wurden die Photolyse und der thermische Zerfall von Glyoxal charakterisiert.

In ersten Validierungsexperimenten wurde der Einfluss von Grenzschichteffekten auf den experimentellen Druck und die Temperatur untersucht. Die aus der Pyrolyse von Ammoniak und Methylamin erhaltenen NH<sub>2</sub>-Konzentrations-Zeit-Profile dienten dabei zur kinetischen Bestimmung der Temperatur. Zusammen mit den ermittelten Druckprofilen hinter der reflektierten Stoßwelle deuteten diese Experimente darauf hin, dass die Grenzschichteffekte zu einer nicht zu vernachlässigenden Temperaturerhöhung von 1 – 1.5% gegenüber der ideal berechneten Temperatur führen. Eine entsprechende Korrektur, basierend auf den Theorien von Mirels, wurde daher für die weiteren Experimente vorgenommen.

Die Photolyse von Glyoxal bei  $\lambda = 193$  nm ergibt neben den HCO-Radikalen selbst auch H-Atome in beträchtlicher Menge, wobei das Verhältnis  $[H]_0/[HCO]_0$  mit steigender Dichte zunimmt. Aufgrund der Weiterreaktion der H-Atome mit Glyoxal nach Reaktion (4),  $(CHO)_2 + H \rightarrow HCO + CO + H_2$ , liefert das Glyoxal-system ständig HCO-Radikale nach, so dass sich die effektive Lebensdauer des reaktiven HCO-Radikals gerade bei hohen Temperaturen verlängert. Somit ist die

Photolyse von Glyoxal gut als Hochtemperaturquelle für HCO-Radikale geeignet. Folgender Arrheniusausdruck beschreibt die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von Reaktion (4):

$$k_4^{295 \text{ K}} = (3.6 \pm 0.3) \times 10^{10} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_4^{769-1107 \text{ K}} = 5.5 \times 10^{13} \times \exp(-18 \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\Delta \log k_4 = \pm 0.12)$$

Die Reaktion (1),  $\text{HCO} + \text{O}_2$ , wurde durch die definierte Zugabe von Sauerstoff zur Reaktionsmischung ermittelt. Aus den Unterschieden der HCO-Konzentrations-Zeitprofile mit und ohne Sauerstoff konnte erstmals sehr direkt die Geschwindigkeitskonstanten von Reaktion (1) in einem Temperaturbereich von  $739 \text{ K} < T < 1108 \text{ K}$  bestimmt werden. Folgender Arrheniusausdruck wurde erhalten:

$$k_1^{295 \text{ K}} = (3.55 \pm 0.05) \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_1^{739-1108 \text{ K}} = 3.7 \times 10^{13} \exp(-13 \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\Delta \log k_1 = \pm 0.16)$$

Der thermische Zerfall von Glyoxal wurde in einem Temperaturbereich von  $1106 \text{ K} < T < 1630 \text{ K}$  bei  $p \approx 0.25 \text{ bar}$  bzw.  $p \approx 1.5 \text{ bar}$  untersucht. Erstmals konnte direkt der bisher als unwichtig eingestufte HCO-bildende Zerfallskanal nachgewiesen werden. Sein Anteil konnte bei  $p \approx 1.5 \text{ bar}$  und  $T = 1300 \text{ K}$  zu etwa 18% ermittelt werden. Bei Drücken um  $p \approx 0.25 \text{ bar}$  und  $T = 1300 \text{ K}$  ergibt er sich zu etwa 8% und zeigt somit eine erwartete Dichteabhängigkeit, die allerdings geringer ist, als erste theoretische Modellierungen vermuten lassen. Der Gesamtzerfall wurde anschließend aus UV/VIS-Absorptionsmessungen des Glyoxals bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 440 \text{ nm}$  bestimmt. Folgende Arrheniusausdrücke konnten für  $p = 0.25 \text{ bar}$  ermittelt werden:

$$k_{14} = 5.3 \times 10^{16} \exp(-206 \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\Delta \log k_{14} = \pm 0.13)$$

$$k_{\text{ges}} = 8.8 \times 10^{16} \exp(-186 \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\Delta \log k_{\text{ges}} = \pm 0.07)$$

Für  $p = 1.5 \text{ bar}$  ergaben sich folgende Ausdrücke:

$$k_{14} = 9.3 \times 10^{17} \exp(-241 \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\Delta \log k_{14} = \pm 0.26)$$

$$k_{\text{ges}} = 1.7 \times 10^{18} \exp(-230 \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\Delta \log k_{\text{ges}} = \pm 0.21)$$



# Anhang A

## Experimentelle Bedingungen, Tabellen

**Tabelle A.1:** Hochtemperaturrexperimente zur Bestimmung des Drucks und der entsprechenden adiabatischen Temperatur hinter der reflektierten Welle. Indizes: id (ideal); Se (Drucksensor); ad (adiabatisch). Teil I.

Datum	File	Dämpfung /%	$p_{id}$ /mbar	$T_{id}$ /K	$p_{Se}$ /mbar	$T_{ad}$ /K
120105	04_HCO		891	810	881	807
120105	02_HCO		899	816	943	832
110105	01_HCO		902	794	989	824
110105	02_HCO		930	830	984	849
110105	03_HCO		948	838	946	837
140905	05_NH2	1.8	1015	2452	1077	2511
120105	05_HCO	1.0	1024	894	1042	900
130904	05_NH2	2.7	1052	2513	1176	2627
110105	04_HCO		1056	888	1014	874
160905	03_NH2	1.4	1076	2880	1137	2944
160905	02_NH2	3.0	1088	2902	1111	2926
110105	05_HCO	1.0	1106	910	1189	937
140905	03_NH2	2.5	1111	2378	1195	2448
140905	01_NH2		1116	2959	1243	3089
160905	01_NH2	1.9	1133	2998	1211	3079
120105	03_HCO		1138	925	1129	922
140905	02_NH2		1140	2670	1234	2756
170804	02_NH3	2.8	1170	2465	1237	2521
130904	02_NH2	1.8	1180	3079	1280	3181
301104	02_NH2		1207	2766	1277	2829
291104	02_NH2	1.4	1216	2862	1318	2956
80205	07_CH3NH2		1251	1590	1300	1615
301104	01_NH2		1280	2632	1380	2712
170804	05_NH3	1.6	1298	2672	1380	2738
110105	06_HCO		1300	995	1326	1003
130904	01_NH2		1302	2650	1389	2720
170804	03_NH3	3.2	1304	2412	1255	2375
291104	01_NH2	0.6	1311	2655	1363	2697
170804	04_NH3	1.3	1313	2691	1259	2646
230905	03_CH3NH2		1317	1649	1344	1662
080205	05_CH3NH2		1344	1670	1408	1701
140905	04_NH2	0.5	1374	2357		
080205	13_CH3NH2	2.2	1381	1703	1455	1739
170804	01_NH3	1.0	1390	2371	1483	2433
080205	10_CH3NH2	0.6	1400	1713	1376	1701
231104	02_HCO	1.6	1401	1323	1517	1366
270905	03_CH3NH2	2.1	1404	1593	1539	1652
010804	08_NH2_PHOT	2.5	1408	1726	1495	1768



Fortsetzung der Tabelle A.1

Datum	File	Dämpfung /%	$p_{id}$ /mbar	$T_{id}$ /K	$p_{se}$ /mbar	$T_{ad}$ /K
130904	04_NH2	1.8	1409	2391	1497	2449
260905	02_CH3NH2	1.0	1409	1890	1456	1915
010804	03_NH2_PHOT	1.1	1441	1753	1518	1790
231104	03_HCO	1.4	1471	1364	1584	1405
080205	16_CH3NH2	2.5	1471	1780	1598	1840
080205	08_CH3NH2	0.7	1475	1874	1440	1856
270905	01_CH3NH2	2.5	1479	1533	1646	1600
260905	01_CH3NH2	2.8	1480	1957	1529	1983
080205	04_CH3NH2		1485	1788	1585	1835
010804	07_NH2_PHOT	1.6	1497	1799	1478	1790
080205	14_CH3NH2	2.1	1514	1812	1568	1838
060904	02_CH3NH2		1526	1823	1492	1807
060904	01_CH3NH2	1.2	1530	1822	1504	1810
260905	03_CH3NH2	2.3	1530	1908	1655	1969
010804	09_NH2_PHOT	1.0	1532	1830	1525	1827
080205	15_CH3NH2	1.5	1535	1827	1552	1835
010804	01_NH3_PHOT	2.3	1553	1946	1635	1986
260905	04_CH3NH2	1.0	1574	1948	1607	1964
230905	05_CH3NH2		1576	1862	1645	1894
270905	04_CH3NH2	0.8	1578	1865	1621	1885
231104	06_HCO	0.2	1597	1120	1689	1145
270905	02_CH3NH2	1.8	1603	1848	1704	1894
010804	04_NH2_PHOT	1.9	1607	1917	1572	1900
080205	03_CH3NH2		1611	1882	1632	1892
080205	11_CH3NH2	1.3	1624	1901	1610	1895
080205	09_CH3NH2	0.9	1627	1905	1712	1944
260905	05_CH3NH2		1635	1910	1732	1954
070904	03_CH3NH2	1.4	1653	1924	1690	1941
010804	05_NH2_PHOT		1659	1934	1664	1936
270905	05_CH3NH2	2.0	1662	1656	1797	1709
230905	04_CH3NH2	1.2	1667	1786	1746	1819
241104	04_HCO	1.4	1713	1418	1854	1464
231104	04_HCO	1.6	1748	1111	1866	1140
241104	03_HCO	1.0	1751	1080	1725	1074
231104	08_HCO	0.8	1762	1188	1786	1194
231104	05_HCO	0.8	1791	1094	1835	1105
241104	01_HCO	1.5	1803	1093	1853	1105
241104	02_HCO	1.2	1867	1103	1928	1117

**Tabelle A.2:** Hochtemperaturrexperimente zur Bestimmung der kinetischen Temperatur aus dem Ammoniakzerfall.

Datum	File	$T_{\text{ideal}} / \text{K}$	$p / \text{mbar}$	$x_0(\text{NH}_3) / \text{ppm}$	$T_{\text{kinetisch}} / \text{K}$
130905	04_NH2	2391	1409	1000	2350
140905	04_NH2	2357	1370	500	2357
170804	03_NH3	2412	1303	625	2360
170804	01_NH3	2371	1390	1250	2371
140905	05_NH2	2452	1370	500	2387
170804	02_NH3	2465	1169	1250	2445
130905	05_NH2	2513	1050	1000	2520
291104	01_NH2	2655	1310	500	2590
170804	05_NH3	2672	1335	300	2620
140905	02_NH2	2670	1140	500	2630
130905	01_NH2	2650	1302	1000	2635
170804	04_NH3	2691	1313	625	2650
301104	01_NH2	2632	1280	500	2675
291104	02_NH2	2862	1210	500	2760
160905	02_NH2	2902	1090	500	2860
301104	02_NH2	2766	1210	500	2890
160905	01_NH2	2998	1160	500	2900
160905	03_NH2	2880	1080	500	2900
130905	02_NH2	3079	1180	1000	3000
140905	01_NH2	2959	1116	500	3015

**Tabelle A.3:** Hochtemperaturexperimente zur Bestimmung der kinetischen Temperatur aus dem Methylaminzerfall.

Datum	File	$T_{\text{ideal}} / \text{K}$	$p / \text{mbar}$	$x_0(\text{CH}_3\text{NH}_2) / \text{ppm}$	$G$	$T_{\text{kinetisch}} / \text{K}$
270905	01_CH3NH2	1533	1480	23	225	1593
080205	07_CH3NH2	1590	1250	30	240	1620
270905	03_CH3NH2	1593	1400	23.5	240	1630
080205	05_CH3NH2	1670	1340	15	230	1680
080205	13_CH3NH2	1703	1380	19.5	230	1721
080205	10_CH3NH2	1713	1400	19.5	230	1723
080205	16_CH3NH2	1780	1470	19.5	230	1775
230905	04_CH3NH2	1786	1670	25	220	1766
080205	04_CH3NH2	1788	1490	15	230	1828
080205	14_CH3NH2	1812	1510	19.5	230	1850
080205	15_CH3NH2	1827	1540	19	225	1906
230905	05_CH3NH2	1862	1580	25	220	1842
080205	08_CH3NH2	1874	1480	30	240	1861
080205	03_CH3NH2	1882	1610	35	245	1896
260905	02_CH3NH2	1890	1410	20	240	1890
080205	11_CH3NH2	1901	1620	29.5	225	1901
080205	09_CH3NH2	1905	1630	19	230	1881
260905	05_CH3NH2	1910	1640	24	240	1960

**Tabelle A.4:** Experimente bei Zimmertemperatur zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion (4),  $\text{H} + (\text{CHO})_2$ , und der H-Atomausbeute  $f = [\text{H}]_0/[\text{HCO}]_0^{\text{total}}$ . Alle Molenbrüche sind in ppm angegeben.

Datum	Nr.	$p$ /mbar	$x((\text{CHO})_2)$	$x(\text{HCO})$	$k_4$ / $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$	$f$
050105	19_HCO	20	16900	116	$3.5 \times 10^{10}$	1.47
050105	18_HCO	20	16900	220	$4.0 \times 10^{10}$	1.64
050105	08_HCO	20	28000	210	$4.0 \times 10^{10}$	1.43
050105	07_HCO	20	28000	370	$4.0 \times 10^{10}$	1.76
290605	02_HCO	20	20400	36	$2.6 \times 10^{10}$	1.53
290605	22_HCO	20.4	10000	34	$4.0 \times 10^{10}$	1.76
050105	09_HCO	22	28000	156	$4.0 \times 10^{10}$	1.60
050105	10_HCO	23	28000	360	$4.0 \times 10^{10}$	1.69
290605	21_HCO	39	5000	14.4	$3.8 \times 10^{10}$	2.08
050105	17_HCO	40	16900	138	$4.5 \times 10^{10}$	1.59
050105	16_HCO	40	16900	224	$3.5 \times 10^{10}$	1.88
050105	06_HCO	40	28000	200	$5.0 \times 10^{10}$	1.50
050105	05_HCO	40	28000	410	$5.0 \times 10^{10}$	1.85
290605	04_HCO	40	10200	20	$3.5 \times 10^{10}$	2.05
050105	15_HCO	60	16900	118	$4.0 \times 10^{10}$	1.86
050105	14_HCO	60	16900	226	$4.0 \times 10^{10}$	1.97
050105	04_HCO	60	28000	192	$5.0 \times 10^{10}$	1.88
050105	03_HCO	60	28000	400	$4.5 \times 10^{10}$	1.95
290605	19_HCO	79.1	2500	6.7	$3.0 \times 10^{10}$	1.99
050105	12_HCO	80	16900	232	$3.5 \times 10^{10}$	2.02
050105	13_HCO	80	16900	132	$3.8 \times 10^{10}$	1.82
290605	02_HCO	81	28000	196	$4.0 \times 10^{10}$	1.89
290605	01_HCO	81	28000	380	$4.0 \times 10^{10}$	2.05
290605	18_HCO	199.5	1000	2.72	$3.2 \times 10^{10}$	2.28
290605	10_HCO	200.1	2000	3.7	$3.0 \times 10^{10}$	2.30
290605	11_HCO	201	2000	5.04	$3.0 \times 10^{10}$	2.38
050105	14_HCO	495	20000	74	$3.0 \times 10^{10}$	2.57
050105	16_HCO	495	20000	58	$3.0 \times 10^{10}$	2.76
290605	15_HCO	522	400	0.84	$3.4 \times 10^{10}$	3.10
290605	13_HCO	524	790	1.04	$3.0 \times 10^{10}$	3.27

**Tabelle A.5:** Hochtemperaturrexperimente zur Bestimmung der Reaktion (4),  $\text{H} + (\text{CHO})_2$ . Einheiten von  $k$  in  $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Alle Molenbrüche sind in ppm angegeben.

Datum	File	$T$ /K	$p$ /mbar	$x((\text{CHO})_2)$	$x(\text{HCO})$	$x(\text{H})$	$k_8$	$k_4$
190405	05_HCO	769	0.82	10000	135	378	$1 \times 10^{10}$	$3.6 \times 10^{12}$
110105	01_HCO	790	0.948	11700	170	491	$1 \times 10^{11}$	$3.9 \times 10^{12}$
210605	03_HCO	801	0.9	10500	130	370	$2 \times 10^{10}$	$3.5 \times 10^{12}$
190405	02_HCO	823	0.94	10000	130	372	$4 \times 10^{10}$	$2.9 \times 10^{12}$
110105	02_HCO	824	0.978	11700	160	462	$8 \times 10^{10}$	$4.8 \times 10^{12}$
110105	04_HCO	880	1.11	11700	180	529	$2 \times 10^{11}$	$3.9 \times 10^{12}$
110105	05_HCO	901	1.163	11700	190	561	$1 \times 10^{11}$	$4.2 \times 10^{12}$
190405	03_HCO	941	1.175	10000	150	441	$1 \times 10^{12}$	$5.8 \times 10^{12}$
190405	04_HCO	953	1.255	10000	140	416	$1.2 \times 10^{11}$	$3.9 \times 10^{12}$
130605	03_HCO	1038	1.498	12000	175	530	$2.4 \times 10^{11}$	$6.1 \times 10^{12}$
180405	04_HCO	815	0.911	5000	80	228	$1.3 \times 10^{11}$	$3.9 \times 10^{12}$
120105	02_HCO	820	0.912	4900	85	242	$3.2 \times 10^{11}$	$4.4 \times 10^{12}$
180405	05_HCO	883	1.041	5000	100	289	$1 \times 10^{11}$	$4.8 \times 10^{12}$
120105	05_HCO	897	1.039	4900	85	245	$2 \times 10^{11}$	$5.8 \times 10^{12}$
241104	03_HCO	1085	1.771	3860	80	245	$3 \times 10^{11}$	$9.7 \times 10^{12}$
231104	05_HCO	1091	1.836	7510	150	459	$4 \times 10^{11}$	$5.9 \times 10^{12}$
241104	02_HCO	1107	1.84	3860	72	220	$2 \times 10^{11}$	$7.6 \times 10^{12}$

**Tabelle A.6:** Zimmertemperaturrexperimente zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten von Reaktion (1),  $\text{HCO} + \text{O}_2$ . Alle Molenbrüche sind in ppm angegeben.

Datum	File	$p$ /mbar	$x((\text{CHO})_2)$	$x(\text{O}_2)$	$x(\text{HCO})$	$x(\text{H})$	$k_1$ / $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$
110805	07_hco	49.5	11400	995	15	29.3	$3.5 \times 10^{12}$
110805	03_hco	51	11400	995	17.4	33.9	$3.65 \times 10^{12}$
110805	06_hco	50.1	1140	2005	15	29.3	$3.5 \times 10^{12}$
110805	04_hco	51.8	11400	2005	16.8	32.8	$3.6 \times 10^{12}$
110805	05_hco	51	11400	3985	16.8	32.8	$3.6 \times 10^{12}$
110805	11_hco	49.4	7200	1005	8.4	15.5	$3.4 \times 10^{12}$
110805	13_hco	49.5	7200	1005	7.6	14.1	$3.6 \times 10^{12}$
110805	12_hco	50.7	7200	1995	8	14.8	$3.6 \times 10^{12}$
110805	19_hco	198.5	2830	245	3	7.98	$3.5 \times 10^{12}$
110805	17_hco	198.6	2830	245	2.9	7.71	$3.5 \times 10^{12}$
110805	18_hco	203.5	2830	515	2.8	7.48	$3.65 \times 10^{12}$

**Tabelle A.7:** Hochtemperaturrexperimente zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten von Reaktion (1),  $\text{HCO} + \text{O}_2$ . Einheiten von  $k$  in  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ . Alle Molenbrüche sind in ppm angegeben.

Datum	File	$T / \text{K}$	$p / \text{mbar}$	$x((\text{CHO})_2)$	$x(\text{HCO})$	$x(\text{H})$	$x(\text{O}_2)$	$k_1$
240605	02_hco	829	942	5300	50	143	1560	$4.1 \times 10^{12}$
240605	04_hco	838	0.966	5300	55	158	1560	$6.2 \times 10^{12}$
240605	01_hco	839	964	5300	55	158	1560	$7.8 \times 10^{12}$
220605	01_hco	960	1241	5300	75	222	1560	$5.0 \times 10^{12}$
240605	03_hco	1029	1405	5300	60	180	1560	$7.2 \times 10^{12}$
220605	03_hco	1061	1483	5300	75	226	1560	$9.2 \times 10^{12}$
140605	02_hco	771	819	6000	60	168	3115	$4.5 \times 10^{12}$
140605	01_hco	787	859	6000	80	226	3115	$5.4 \times 10^{12}$
140605	05_hco	836	960	6000	50	143	3115	$5.7 \times 10^{12}$
140605	03_hco	848	988	6000	80	230	3115	$5.0 \times 10^{12}$
140605	04_hco	895	1095	6000	60	175	3115	$7.5 \times 10^{12}$
210605	04_hco	739	768	10500	112	311	3115	$5.3 \times 10^{12}$
130605	05_hco	775	854	12000	145	410	1560	$5.0 \times 10^{12}$
200505	10_hco	783	856	10000	82	231	1560	$5.0 \times 10^{12}$
210605	02_hco	934	1213	10500	102	302	1560	$9.0 \times 10^{12}$
210605	01_hco	936	1216	10500	130	385	1560	$7.0 \times 10^{12}$
130605	04_hco	1108	1669	12000	140	427	1580	$9.5 \times 10^{12}$
240505	10_hco	742	802	20000	130	364	1560	$4 \times 10^{12}$
100605	02_hco	746	813	20000	125	351	1580	$3.7 \times 10^{12}$
240505	11_hco	793	920	20000	155	444	1560	$4.5 \times 10^{12}$
100605	03_hco	828	1014	20000	115	335	1580	$6 \times 10^{12}$
240505	12_hco	883	1137	20000	170	502	1560	$8 \times 10^{12}$
200605	01_hco	753	837	20000	210	593	3115	$5 \times 10^{12}$
200605	04_hco	816	979	20000	150	434	3115	$6 \times 10^{12}$
200605	02_hco	857	1081	20000	160	469	3115	$5.6 \times 10^{12}$
200605	03_hco	862	1090	20000	210	617	3115	$5 \times 10^{12}$
200605	05_hco	956	1356	20000	160	482	3115	$6.3 \times 10^{12}$

**Tabelle A.8:** Hochtemperaturexperimente zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten des HCO-bildenden Kanals des thermischen Glyoxalzerfalls bei  $p \approx 1.5$  bar. Einheiten von  $k$  in  $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ .

Datum	File	$T$ /K	$p$ /mbar	$x_0((\text{CHO})_2)$ /%	$k_{13}$	$k_{12}$	$k_{14}$
230305	05_HCO	1106	1251	0.98			$3.5 \times 10^6$
230305	06_HCO	1268	1477	0.98	$2.0 \times 10^8$	$8.0 \times 10^8$	$9.0 \times 10^7$
311005	03_HCO	1282	1613	0.976	$3.0 \times 10^8$	$1.2 \times 10^9$	$1.0 \times 10^8$
311005	02_HCO	1291	1633	0.976	$7.0 \times 10^8$	$3.0 \times 10^9$	$1.8 \times 10^8$
191104	05_HCO	1304	1550	1.13	$8.0 \times 10^8$	$3.0 \times 10^9$	$2.1 \times 10^8$
231104	03_HCO	1354	1490	0.75	$1.5 \times 10^9$	$4.5 \times 10^9$	$6.0 \times 10^8$
230305	04_HCO	1372	1685	0.98	$1.2 \times 10^9$	$6.0 \times 10^9$	$5.0 \times 10^8$
230305	01_HCO	1410	1499	0.98			$1.2 \times 10^9$
230305	02_HCO	1416	1650	0.98			$1.6 \times 10^9$
311005	01_HCO	1440	1814	0.976	$3.0 \times 10^9$	$1.4 \times 10^{10}$	$1.3 \times 10^9$
191104	04_HCO	1480	1770	1.13	$5.0 \times 10^9$	$1.7 \times 10^{10}$	$2.5 \times 10^9$
271005	03_HCO	1258	1636	1.68	$3.0 \times 10^8$	$8.0 \times 10^8$	$6.0 \times 10^7$
180305	04_HCO	1274	1689	2.01	$4.0 \times 10^8$	$1.5 \times 10^9$	$1.4 \times 10^8$
180305	02_HCO	1289	1500	2.01	$5.0 \times 10^8$	$2.0 \times 10^9$	$1.7 \times 10^8$
180305	01_HCO	1329	1589	2.01	$1.0 \times 10^9$	$4.0 \times 10^9$	$3.5 \times 10^8$
180305	03_HCO	1344	1726	2.01	$1.2 \times 10^9$	$5.0 \times 10^9$	$3.6 \times 10^8$
191104	03_HCO	1350	1523	2.05	$3.0 \times 10^9$	$9.0 \times 10^9$	$8.0 \times 10^8$
271005	05_HCO	1394	1387	1.68	$3.0 \times 10^9$	$1.1 \times 10^{10}$	$1.1 \times 10^9$
271005	04_HCO	1410	1554	1.68	$3.0 \times 10^9$	$1.2 \times 10^{10}$	$1.1 \times 10^9$
271005	01_HCO	1415	1708	1.68	$4.5 \times 10^9$	$1.6 \times 10^{10}$	$7.0 \times 10^8$
271005	02_HCO	1423	1867	1.68	$3.5 \times 10^9$	$1.4 \times 10^{10}$	$1.0 \times 10^9$

**Tabelle A.9:** Hochtemperaturrexperimente zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Summe aus CO- und CH<sub>2</sub>O-bildendem Kanal des thermischen Glyoxalzerfalls bei  $p \approx 1.5$  bar. Einheiten von  $k$  in  $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ .

Datum	File	$T$ /K	$p$ /mbar	$x_0((\text{CHO})_2)$ /%	$k_{13}$	$k_{12}$
070405	03_Glyoxal	1212	1642	0.50	$8.0 \times 10^7$	$1.0 \times 10^8$
251105	07_Glyoxal	1240	1804	0.53	$2.0 \times 10^8$	$3.0 \times 10^8$
231105	07_Glyoxal	1250	1676	1.11	$2.8 \times 10^8$	$4.0 \times 10^8$
251105	06_Glyoxal	1265	1755	0.53	$3.0 \times 10^8$	$4.0 \times 10^8$
070405	02_Glyoxal	1281	1675	0.50	$3.0 \times 10^8$	$4.0 \times 10^8$
070405	01_Glyoxal	1294	1708	0.50	$4.5 \times 10^8$	$5.0 \times 10^8$
231105	04_Glyoxal	1309	1688	1.11	$9.0 \times 10^8$	$1.1 \times 10^9$
231105	05_Glyoxal	1316	1824	1.11	$7.5 \times 10^8$	$1.0 \times 10^9$
251105	04_Glyoxal	1359	1727	0.53	$2.0 \times 10^9$	$2.3 \times 10^9$
251105	03_Glyoxal	1366	1618	0.53	$1.5 \times 10^9$	$1.6 \times 10^9$
251105	05_Glyoxal	1368	1871	0.53	$2.0 \times 10^9$	$2.4 \times 10^9$
231105	03_Glyoxal	1392	1730	1.11	$3.5 \times 10^9$	$4.5 \times 10^9$
231105	02_Glyoxal	1393	1599	1.11	$2.0 \times 10^9$	$2.8 \times 10^9$
251105	02_Glyoxal	1448	1640	0.53	$4.3 \times 10^9$	$4.5 \times 10^9$
231105	01_Glyoxal	1461	1584	1.11	$4.3 \times 10^9$	$5.0 \times 10^9$
060405	05_Glyoxal	1201	1759	1.98	$1.2 \times 10^8$	$1.7 \times 10^8$
060405	01_Glyoxal	1208	1511	2.00	$1.3 \times 10^8$	$1.9 \times 10^8$
060405	07_Glyoxal	1215	1795	1.98	$1.3 \times 10^8$	$1.7 \times 10^8$
060405	03_Glyoxal	1246	1521	2.00	$1.5 \times 10^8$	$2.0 \times 10^8$
060405	02_Glyoxal	1255	1684	2.00	$6.5 \times 10^8$	$8.0 \times 10^8$
181105	05_Glyoxal	1285	1731	2.01	$4.0 \times 10^8$	$5.0 \times 10^8$
181105	04_Glyoxal	1295	1690	2.01	$1.0 \times 10^9$	$1.2 \times 10^9$
181105	06_Glyoxal	1338	1869	2.01	$1.3 \times 10^9$	$1.5 \times 10^9$
181105	03_Glyoxal	1350	1746	2.01	$3.0 \times 10^9$	$4.0 \times 10^9$



**Tabelle A.10:** Hochtemperaturexperimente zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten des HCO-bildenden Kanals des thermischen Glyoxalzerfalls bei  $p \approx 0.25$  bar. Einheiten von  $k$  in  $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ .

Datum	File	$T$ /K	$p$ /mbar	$x_0((\text{CHO})_2)$ /%	$k_{13}$	$k_{12}$	$k_{14}$
091105	02_HCO	1185	270	2.00			$3.0 \times 10^7$
030305	03_HCO	1264	262	2.00	$1.5 \times 10^9$	$4.5 \times 10^9$	$2.5 \times 10^8$
030305	02_HCO	1275	261	2.00	$6.0 \times 10^8$	$2.0 \times 10^9$	$1.3 \times 10^8$
030305	04_HCO	1288	239	2.00	$1.5 \times 10^9$	$5.0 \times 10^9$	$2.5 \times 10^8$
091105	01_HCO	1301	258	2.00	$1.0 \times 10^9$	$3. \times 10^9$	$3.0 \times 10^8$
031105	01_HCO	1320	236	2.00	$1.0 \times 10^9$	$4.0 \times 10^9$	$4.0 \times 10^8$
070305	01_HCO	1333	240	1.00	$1.5 \times 10^9$	$4.0 \times 10^9$	$6.0 \times 10^8$
091105	04_HCO	1336	251	2.00	$1.0 \times 10^9$	$3.0 \times 10^9$	$5.0 \times 10^8$
040305	02_HCO	1336	249	2.00	$1.5 \times 10^9$	$4.0 \times 10^9$	$5.0 \times 10^8$
040305	03_HCO	1340	250	2.00	$2.0 \times 10^9$	$6.0 \times 10^9$	$5.0 \times 10^8$
070305	05_HCO	1360	245	1.00	$3.0 \times 10^9$	$1.0 \times 10^{10}$	$7.0 \times 10^8$
031105	04_HCO	1368	234	2.00	$2.0 \times 10^9$	$6.0 \times 10^9$	$6.0 \times 10^8$
070305	03_HCO	1377	250	1.00	$2.0 \times 10^9$	$8.0 \times 10^9$	$6.5 \times 10^8$
031105	05_HCO	1438	267	2.00	$9.0 \times 10^9$	$2.7 \times 10^{10}$	$1.4 \times 10^9$
040305	04_HCO	1455	261	2.00	$1.0 \times 10^{10}$	$3.0 \times 10^{10}$	$3.0 \times 10^9$
031105	06_HCO	1509	249	2.00	$1.0 \times 10^{10}$	$4.0 \times 10^{10}$	$4.0 \times 10^9$
031105	03_HCO	1519	249	2.00	$1.0 \times 10^{10}$	$4.0 \times 10^{10}$	$3.5 \times 10^9$
031105	02_HCO	1562	240	2.00	$2.0 \times 10^{10}$	$6.0 \times 10^{10}$	$6.0 \times 10^9$
091105	03_HCO	1630	232	2.00	$2.0 \times 10^{10}$	$8.0 \times 10^{10}$	$1.3 \times 10^{10}$

**Tabelle A.11:** Hochtemperaturrexperimente zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Summe aus CO- und CH<sub>2</sub>O-bildendem Kanal des thermischen Glyoxalzerfalls bei  $p \approx 0.28$  bar. Einheiten von  $k$  in  $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ .

Datum	File	$T$ /K	$p$ /mbar	$x_0((\text{CHO})_2)$ /%	$k_{13}$	$k_{12}$
011205	10_Glyoxal	1198	299	1.93	$6.0 \times 10^8$	$6.2 \times 10^8$
301105	04_Glyoxal	1225	280	1.93	$7.9 \times 10^8$	$9.7 \times 10^8$
011205	09_Glyoxal	1239	298	1.93	$1.4 \times 10^9$	$1.6 \times 10^9$
011205	07_Glyoxal	1289	270	1.93	$1.5 \times 10^9$	$1.7 \times 10^9$
011205	08_Glyoxal	1298	287	1.93	$5.0 \times 10^9$	$3.9 \times 10^9$
011205	01_Glyoxal	1307	305	1.93	$3.4 \times 10^9$	$3.4 \times 10^9$
301105	06_Glyoxal	1308	279	1.93	$2.0 \times 10^9$	$2.6 \times 10^9$
301105	05_Glyoxal	1320	277	1.93	$4.2 \times 10^9$	$4.7 \times 10^9$
011205	02_Glyoxal	1336	298	1.93	$2.9 \times 10^9$	$3.7 \times 10^9$
011205	06_Glyoxal	1345	269	1.93	$7.4 \times 10^9$	$8.0 \times 10^9$
011205	05_Glyoxal	1410	269	1.93	$9.9 \times 10^9$	$1.1 \times 10^{10}$
301105	03_Glyoxal	1418	253	1.93	$8.0 \times 10^9$	$9.2 \times 10^9$
011205	04_Glyoxal	1453	263	1.93	$1.6 \times 10^{10}$	$1.9 \times 10^{10}$

## Anhang B

### Auszug: Quellcode zur Berechnung der Grenzschichtkorrekturen

```

HD = 8.1          'hydraulischer Durchmesser in cm, = Durchmesser
                  'des Rohres
distance = 1.9   '(cm), Ort des Beobachtungsfensters
l1 = 25          'Gesamtstrecke (cm) ab dem Stossrohrkopf, fuer die
anzunt = 400     'die Berechnungen durchgefuehrt werden sollen
                  '(=Anzahl der Elemente),
                  'Element 1 ist das Element am Stossrohrende!!!!
dx = l1 / anzunt 'Laenge eines Elementes in (cm)
atan = 0         'Abschwaechung der Stosswellengeschwindigkeit
                  '(attenuation) % pro meter
p(0) = 65.7      'mbar, Anfangsdruck im ND-Teil des Rohres
T(0) = 298       'K, Anfangstemp. im ND-Teil des Rohres
d(0) = p(0) * 10 ^ -3 * 10 ^ 5 / 8.314 / T(0) / 10 ^ 6
                  'd(0), Anfangsdicht in mol/cm3
Ms(0) = 2.399    'Ms(0), Startmachzahl
                  '(1 + atan / 100 * 133.2 / 100)

kappa1 = 1.66667 'Adiabatenkoeffizient von Argon
M = 0.03995      'molekulare Masse von Argon in kg/mol

                  'a(0), Schallgeschwindigkeit in cm/s
a(0) = (kappa1 * 8.314 * T(0) / M) ^ 0.5 * 100
u(0) = Ms(0) * a(0) 'Geschw. des gases
                  'im stossfestem system
                  'v = Geschw. im Laborsystem
                  'u = Geschw. im stossfestem System

'Berechnung der Machzahl Ms(i), Temperatur T(i), Dichte d(i),
'Druck p(i), Schallgeschw. a(i), stossfeste Geschw. u(i)
'und Geschw. im Laborsystem v(i) aus der Abschw"achung
'und den Startbedingungen fuer jedes Element hinter
'der einfallenden Welle

For i = 1 To anzunt
  'Abschwaechung der Stosswelle,
  'Berechnung der jeweiligen Machzahl
  Ms(i) = Ms(0) * (1 - atan / 100 * i * dx / 100)

  'gaydon hurle eq. 2.20
  T(i) = T(0) * (kappa1 * Ms(i) ^ 2 - (kappa1 - 1) / 2) *
            ((kappa1 - 1) / 2 * Ms(i) ^ 2 + 1) /
            (((kappa1 + 1) / 2) ^ 2 * Ms(i) ^ 2)

  'gaydon hurle eq. 2.19
  d(i) = d(0) * ((kappa1 + 1) * Ms(i) ^ 2) /
            ((kappa1 - 1) * Ms(i) ^ 2 + 2)

  'gaydon hurle eq. 2.18
  p(i) = p(0) * (2 * kappa1 * Ms(i) ^ 2 - (kappa1 - 1)) /
            (kappa1 + 1)

  a(i) = (kappa1 * 8.314 * T(i) / M) ^ 0.5 * 100
  u(i) = Ms(i) * a(0) * d(0) / d(i)
  v(i) = Ms(i) * a(0) - u(i)
Next i

'Mirell's Grenzschichtkorrektur nach:
'"the thermodynamik state of the hot gas behind reflected
' shock waves: implication to chemical kinetics"
'J.V.MICHAEL and J.W.SUTHERLAND
'Int. J. Chem. Kinet. , Vol.18, 409-436(1986)

pst = 1013       'Standarddruck mbar
Tst = 298        'Standardtemperatur K
vst = 1.37 * 10 ^ -1 'cm2/s , at 298 K, 1atm,

```

```

'kinematische Viskositaet(Ar) =
'y/d (y=dynamische Viskositaet)

'Uebernahme der thermodynamischen Daten aus der
'vorherigen Rechnung (am Stossrohrende).
'Indizes richten sich im Allgemeinen nach der oben angegebenen
'Veroeffentlichung.
'Ausnahmen: v = Geschw. im Laborsystem (siehe Gaydon Hurle)
'           u = Geschw. im stossfestem System (siehe Gaydon Hurle)
'index 1 = Startbedingung
'index 2 = hinter der einfallenden Stosswelle
'index 2s= direkt hinter der einfallenden Stosswelle
'(ideale Bedingungen)

'Uebergabe der Parameter
M1 = Ms(anzunt)
T1 = T(0)
a1 = a(0)
d1 = d(0)
p1 = p(0)
T2s = T(anzunt)
p2s = p(anzunt)
d2s = d(anzunt)
a2s = a(anzunt)
u2s = u(anzunt) 'Geschw. im stossfestem System
M2s = u2s / a2s 'Machzahl des Gases hinter der
                'einfallenden Welle bezogen auf a2.

'Berechnung der limiting distance fuer die Annahme
'einer laminaren Grenzschichtstroemung

'y2s/y1=yreal paper eq. A5, dynamische Viskositaet
yreal = 6.295923 * 10 ^ -2 * T2s ^ 0.5 *
        (0.7515 + 0.5185 * Log(T2s / 119) / Log(10))

'paper eq. A3, ceta-Beiwert
Ce0 = yreal * (T1 / T2s)

'paper eq. A2, Abschaetzung fuer die beta-Konstante
Beta = 1.59 * (1 + (1.796 + 0.802 * (d2s / d1)) /
              ((kappa1 + 1) / (kappa1 - 1) * (d2s / d1) - 1)) *
        Ce0 ^ 0.37

'paper eq. A1, lmlam=laminare limiting distance,
'tmlam=zuehoerige Zeit, die die Stosswelle braucht
'um lm zu durchlaufen
lmlam = (p1 ^ 2 / p2s / pst) * HD ^ 2 / (16 * Beta ^ 2) *
        M1 * a1 / (1 - (d1 / d2s)) / vst
tmlam = lmlam / M1 / a1

'Berechnung des Profils hinter der einfallenden Welle
'process1: Incident shock compression
'iterative Loesung: paper eq.2
maxit = 10000 'maximale Anzahl der Iterationsschritte
              'pro Element.
n = 0.5 '0.5 for laminar flow, 1/5 fuer
'turbulente Stroemung
maxl = 11 'laenge des zu berechnenden Profils
'in cm (Uebernahme aus Teil1).
anzunt2 = anzunt 'Anzahl der Unterteilungen (Uebernahme aus
                ' Teil1)
dx2 = maxl / anzunt2 'Schrittweite, entspricht dann dx

'Anfangsguess fuer M2(i)
For i = 1 To anzunt2
    M2(i) = M2s
Next i

```

```

e = 1 - (l(i) / lmlam) ^ (1 - n)
b = (M2(i) / M2s) * (((2 + (kappa1 - 1) * M2s ^ 2) /
(2 + (kappa1 - 1) * M2(i) ^ 2))) ^ ((kappa1 + 1) /
(2 * (kappa1 - 1)))

For i = 1 To anzunt2
  l(i) = maxl / anzunt2 * i

  For x = 1 To maxit
    c = e - b
    If c < 0 Then M2(i) = M2(i) - intervall
    If c > 0 Then M2(i) = M2(i) + intervall
    e = 1 - (l(i) / lmlam) ^ (1 - n)
    b = (M2(i) / M2s) * (((2 + (kappa1 - 1) * M2s ^ 2) /
(2 + (kappa1 - 1) * M2(i) ^ 2))) ^ ((kappa1 + 1) /
(2 * (kappa1 - 1)))

    If Abs(e - b) > 0.1 Then intervall = 0.01
    If Abs(e - b) > 0.01 Then intervall = 0.001
    If Abs(e - b) > 0.001 Then intervall = 0.0001
    If Abs(e - b) < 0.00005 Then Exit For
  Next x

  'Temperatur, u.s.w. hinter der einfallenden Welle
  'paper eq. 4
  T2(i) = T2s * ((2 + (kappa1 - 1) * M2s ^ 2) /
(2 + (kappa1 - 1) * M2(i) ^ 2))

  'paper eq.1
  p2(i) = p2s * (T2(i) / T2s) ^ (1 / ((kappa1 - 1) / kappa1))
  d2(i) = d2s * (T2(i) / T2s) ^ (1 / (kappa1 - 1))
  u2(i) = M2(i) * (kappa1 * 8.314 * T2(i) / M) ^ 0.5 * 100
  v2(i) = M1 * a1 - u2(i)
Next i

'process2: initial conditions after shock wave reflection
'wr(i)=Geschwindigkeit der reflektierten Welle
'Mr(i) Machzahl der reflektierten Stosswelle bezogen auf a1
'T5id: ideale Bedingungen (bei x=0), hinter der reflektierten Welle
'p5id: ideale Bedingungen (bei x=0), hinter der reflektierten Welle

'index 5: hinter der reflektierten Stosswelle ohne Relaxation
'index rc5(i): radial relaxation method a
'index rb5(i) : radial relaxation method b
'index b5(i) : radiale relaxation nach Michael et al.
'(wahrscheinlich empirische Interpolation zwischen a und b)
'zu eq. 9: B=0.25 (Ar) = (kappa1-1)/(kappa1+1)

'gaydon hurle eq.2.38
Wr(0) = M1 * a1 * (2 + (2 / (kappa1 - 1) * p1 / p2(anzunt2))) /
((kappa1 + 1) / (kappa1 - 1) - p1 / p2(anzunt2))

For i = 1 To anzunt2
  Mr(i) = Wr(0) / a1 ' Anfangsguess
  Wr(i) = Wr(0)
Next i

T5id = T1 * (2 * (kappa1 - 1) * M1 ^ 2 + (3 - kappa1)) * ((3 * kappa1 - 1) *
M1 ^ 2 - 2 * (kappa1 - 1)) / ((kappa1 + 1) ^ 2 * M1 ^ 2)
p5id = p1 * ((2 * kappa1 * M1 ^ 2 - (kappa1 - 1)) / (kappa1 + 1)) *
(((3 * kappa1 - 1) * M1 ^ 2 - 2 * (kappa1 - 1)) / ((kappa1 - 1) *
M1 ^ 2 + 2))

'Berechnung des Geschwindigkeits- und Temperaturprofils in der
'Grenzschicht.
'Dabei wird die Grenzschicht in 150 Radialelemente aufgeteilt,

```

```

'nach 100 radialelementen ist das Ende der Geschwindigkeitsgrenzschrift
'erreicht (gemaess der groesseren Breite der thermischen Grenzschrift).
'ksi, radiale Laufzahl
'v2mb(i,ksi) radiale Geschwindigkeitsverteilung
'T2mb(i,ksi) Temperaturverteilung

For i = 1 To anzunt2
  For i2 = 0 To 150
    ksi = 1 / 150 * i2
    If ksi > 0.667 Then
      v2mb(i, i2) = v2(i)
    Else
      v2mb(i, i2) = v2(i) * (2 * ksi / 0.667 - 2 * (ksi / 0.667) ^ 3 +
        (ksi / 0.667) ^ 4)
    End If
    T2mb(i, i2) = ((T2(i) - T1) * (2 * ksi - 2 * ksi ^ 3 + ksi ^ 4)) + T1
  Next i2
Next i

'Iterative Berechnung der Bedingungen hinter der reflektierten Welle,
'dabei muss beruecksichtigt werden, dass die reflektierte Welle
'abgeschwaecht wird, und sich das Gas hinter der
'EINFALLENDEN Welle Richtung Endplatte bewegt.

'tim2, Absolutzeit, tim2=0 bei beginnender Reflektion
'dt1, die Zeit, die die reflektierte Welle braucht, um das Element i
'zu durchstroemen
's2, Gesamtstrecke, die die reflektierte Welle zurueckgelegt hat
'ii, Zaehlvariable
's4, Gesamtstrecke, die das Profil hinter der einfallenden Welle
'   in der zeit tim2 zuruecklegt
's5, zugehoerige Anzahl von Elementen, die das Profil hinter
'   der einfallenden Welle in der Zeit tim2 durchlauft
's6, das Element, welches sich bei der reflektierten Welle befindet
'distance2, Element, welches sich am Beobachtungsfenster befindet

dt1 = 0
tim2 = 0
s2 = 0

For i = 1 To anzunt2
  tim2 = tim2 + dt1           'Gesamtzeit
  s2 = s2 + dx2             'durchlaufene Strecke der
  'reflektierten Welle

  'Iterative Annaeherung zur Berechnung der tatsaechlichen Machzahl
  'der reflektierten Welle.
  'Nach 4 schritten sollte der reale Wert fuer Mr(x) gefunden sein
  For ii = 1 To 4
    Mr(i) = Wr(i) / a1
    dt1 = dx2 / Wr(i)
    s4 = M1 * a1 * tim2
    s5 = Int(anzunt2 / maxl * s4)
    s6 = s5 + (i)

    If Int(s2) = distance Then
      distance2 = s6
    End If

    If s6 > anzunt2 Then
      anzahl = i
      Exit For
    End If

    'paper eq. 9
    p5(i) = p2(s6) * ((0.5 + 1) * (p2(s6) / p1) - 0.25) /
      (0.25 * (p2(s6) / p1) + 1)

    'gaydon-hurle eq. 2.36

```

```

T5(i) = T2(s6) * p5(i) / p2(s6) * ((kappa1 + 1) /
      (kappa1 - 1) + (p5(i) / p2(s6))) / (1 + (kappa1 + 1) /
      (kappa1 - 1) * (p5(i) / p2(s6)))

'ideales Gasgesetz
d5(i) = p5(i) * 10 ^ -3 * 10 ^ 5 / 8.314 / T5(i) / 10 ^ 6

'iterative Bestimmung von Mr2=M'=Wr/a1 !!,
'reflected machnumber paper eq. 5
Mr2(i) = (((p5(i) / p2(s6) + 0.25) / (1 + 0.25)) ^ 0.5) *
      (T2(s6) / T1) ^ 0.5 - v2(s6) / a1
Wr2(i) = Mr2(i) * a1

'Geschwindigkeit des Gases hinter der reflektierten Welle
'im Laborsystem
v5(i) = a1 * ((d2(s6) / d5(i)) * (Mr2(i) + v2(s6) / a1) - Mr2(i))

'Process3:
'Radial relaxation of pressure
'Es ergeben sich Unstimmigkeiten mit dem im paper
'beschriebenen Verfahren b und dem im
'Original Programm benutzten Formeln.
'Eigentlich sollte f=0.5
'Es ist nicht moeglich, die im paper angegebenen werte fuer
'method b (tableVI) zu reproduzieren.
'pb, Druck an der Wandschicht

'method a, Grenzschicht wird nicht von der reflektierten
'Welle erfasst
f = 0.3
pb(i) = p2(s6)
'paper eq. 13
prc5(i) = pb(i) * (f * ((s2 + s4) / lmlam) ^ 0.5 + (1 - f *
      ((s2 + s4) / lmlam) ^ 0.5) * (p5(i) / pb(i)) ^
      (1 / kappa1)) ^ kappa1
'paper eq.1
Trc5(i) = T5(i) * (prc5(i) / p5(i)) ^ ((kappa1 - 1) / kappa1)
'ideal gas law
drc5(i) = prc5(i) * 10 ^ -3 * 10 ^ 5 / 8.314 / Trc5(i) /
      10 ^ 6

'method b, Grenzschicht wird vollstaendig von der
' reflektierten Welle erfasst.
'Bestimmung des maximalen Druckwertes p5max
p5max = 0
For i2 = 0 To 150
  'p5mb = p5(x, ksi) nach eq. 14
  p5mb(i, i2) = p2(s6) * ((T1 / T2mb(s6, i2)) *
      (Mr2(i) + v2mb(s6, i2) / a1) ^ 2 *
      (1 + 0.25) - 0.25)
  If p5mb(i, i2) > p5max Then p5max = p5mb(i, i2)
Next i2

'Integration
For i2 = 0 To 150
  integral2(i, 150 - i2) = integral2(i, 150 - i2 + 1) +
      (p5mb(i, 150 - i2) - p5(i)) *
      1 / 150
Next i2

'f ergibt sich an der Stelle, an der das integral2 gerade null ist
'siehe auch Abbildung 2.8
'ksi1(i), =f an der stelle i
For i2 = 0 To 150
  ksi = 1.5 - 1.5 / 150 * i2
  If integral2(i, 150 - i2) < 0 And ksi < 0.5 Then
    ksi1(i) = ksi

```



```

        Exit For
    End If
Next i2

f = ksi1(i)
pb(i) = p5mb(i, 0)
'paper eq. 13
prb5(i) = pb(i) * (f * ((s2 + s4) / lmlam) ^ 0.5 +
    (1 - f * ((s2 + s4) / lmlam) ^ 0.5) *
    (p5(i) / pb(i)) ^ (1 / kappa1)) ^ kappa1
'paper eq.1
Trb5(i) = T5(i) * (prb5(i) / p5(i)) ^ ((kappa1 - 1) / kappa1)
'ideal gas law
drb5(i) = prb5(i) * 10 ^ -3 * 10 ^ 5 / 8.314 / Trb5(i) / 10 ^ 6
'End If

'Michael et al. Korrektur
f = 1
'eq. so nicht im paper angegeben
pb(i) = 0.5 * (p2(s6) * ((Mr2(i) ^ 2 *
    (1 + 0.25) - 0.25)) + p5(i))
'paper eq.13
pb5(i) = pb(i) * (f * ((s2 + s4) / lmlam) ^ 0.5 + (1 -
    f * ((s2 + s4) / lmlam) ^ 0.5) * (p5(i) / pb(i)) ^
    (1 / kappa1)) ^ kappa1
Tb5(i) = T5(i) * (pb5(i) / p5(i)) ^ ((kappa1 - 1) / kappa1)
db5(i) = pb5(i) * 10 ^ -3 * 10 ^ 5 / 8.314 / Tb5(i) / 10 ^ 6

Wr(i) = Wr2(i)
Next ii
Next i

```



# Anhang C

## Symbolverzeichnis

Tabelle C.1:

Stoßwellentheorie - Symbole (Teil I)		
Symbol	Typ. Einheit	Bedeutung
$a$	m/s; cm/s	Schallgeschwindigkeit
$A$	m <sup>2</sup> , cm <sup>2</sup>	Querschnittsfläche
$C_P$	J/mol K	Wärmekapazität
$d_h$	cm	Hydraulischer Durchmesser
$f$		Ort der Unstetigkeit im zwei-Schichten-Modell
$h$	J/kg	spezifische Enthalpie
$l$	m, cm	Abstand zwischen Stoßwelle und Mediengrenze
$l_m$	cm, m	maximaler Separationsabstand
$L$	cm	Rohrdurchmesser
$M$	g/mol	Molekulare Masse
$M_s$		Machzahl der einfallenden Welle; $M_s = x_s/a_1$
$M_R$		Machzahl der reflektierten Welle bezogen auf den Zustand des Gases hinter der einfallenden Welle; $M_R = x_R/a_2$
$M'$		Machzahl der reflektierten Welle bezogen auf den Zustand des Gases vor dem Experiment; $M' = x_R/a_1$
$M_2$		lokale Machzahl des Gases hinter der einfallenden Welle; $M_2 = u_2/a_2$
$m_c$	kg/s	an der Mediengrenze austretender Massestrom
$m_s$	kg/s	durch die Stosswelle eintretender Massestrom
$p$	bar, mbar	Druck
$\langle p \rangle$	bar, mbar	Druck nach der isentropen Relaxation
$R$	J/mol K	allgemeine Gaskonstante
Re		Reynoldszahl
Re <sub>T</sub>		Übergangsreynoldszahl
$T$	K	Temperatur
$t$	μs, ms, s	Zeit
$u$	m/s, cm/s	Geschwindigkeit im stoßfestem System
$v$	m/s, cm/s	Geschwindigkeit im Laborsystem
$v_R$	m/s, cm/s	Geschwindigkeit der reflektierten Stoßwelle
$x$	m, cm	Strecke von der Endplatte aus
$\dot{x}_s$	m/s, cm/s	Geschwindigkeit der einfallenden Stoßwelle
$\dot{x}_R$	m/s, cm/s	Geschwindigkeit der reflektierten Stoßwelle

**Tabelle C.2:**

Stoßwellentheorie - Symbole (Teil II)		
Symbol	Typ. Einheit	Bedeutung
$\beta$		Konstante zur Grenzschichtberechnung
$\gamma$		Adiabatenkoeffizient
$\delta$	cm, mm	Grenzschichtdicke
$\delta_R$	cm, mm	Grenzschichtdicke an der Stelle $l_m$
$\sigma$		Prandtlzahl
$\rho$	mol/cm <sup>3</sup>	Dichte
$\mu$	Pa s	dynamische Viskosität
$\nu$	m <sup>2</sup> /s	kinematische Viskosität
$\xi$		normierter radialer Abstand der thermischen Grenzschicht
$\xi$		normierter radialer Abstand der Geschwindigkeitsgrenzschicht

**Tabelle C.3:**

Generelle Indizes	
Index	Bedeutung
1	vor der einfallender Stosswelle
2	hinter der einfallender Stosswell
5	hinter der reflektierter stosswelle
w	direkt an der Rohrwand
b	an der Wandschicht (Zwei-Schichten-Modell)
o	Standardbedingungen
o	Startkonzentration

Tabelle C.4:

Spektroskopie, Kinetik - Symbole (Teil I)

Symbol	Typ. Einheit	Bedeutung
$A$		Absorption:= $1 - I/I_0$
$A$	$s^{-1}$ , $cm^3/(mol \cdot s)$	Arrheniusvorfaktor
$A, B, X$		Termsymbol eines elektronischen Zustandes
$a_i$		Parameter der NASA-Polynome
$c$	$mol/cm^3$	Konzentration
$E_A$	J/mol, kJ/mol	Aktivierungsenergie
$E_{Photolyse}$	mJ	Photolyseenergie
$E_0$	V/m	elektrische Feldamplitude
$E(t)$	V/m	zeitabhängiges elektromagnetisches Feld des modulierten Laserstrahls
$F_{cent}$		Parameter zur Darstellung einer reduzierten Fall-Off-Kurve nach Troe
$f$	mm	Brennweite
$f$		Anfangsverhältnis $f = [H]_0/[HCO]_0^{total}$
$\Delta f$		FM-Faktor
$\Delta f_B$	Hz	Bandbreite der Nachweiselektronik
$G$		elektronischer Verstärkungsfaktor des FM-Spektrometers
$h$	Js	Planck'sche Konstante: $6.6260755 \times 10^{-34}$
$h$	kJ/kg	spezifische Enthalpie
$I$	A, mA	Stromstärke
$I$	$W/m^2$	Intensität
$J_n$		Besselfunktion $n$ -ter Ordnung
$k$	$s^{-1}$ , $cm^3/(mol \cdot s)$	Geschwindigkeitskonstante
$l$	cm	Absorptionslänge
$M$		Modulationsindex: $= \Delta\omega/\omega_m$
$n$		Exponent in der erweiterten Arrheniusgleichung
$P_0$	W	detektierte Lichtleistung
$S$	J/(mol · K)	Entropie
$T(\omega)$		komplexe Transmissionsfunktion
$U$	V, mV	Spannung
$x$		Stoffmengenanteil
$x_m$		$= \omega_m/\omega_{1/2} = \nu_m/\omega_{1/2}$
$Z^{LJ}$	$s^{-1}$	Lennard-Jones-Stoßzahl

**Tabelle C.5:**

Spektroskopie, Kinetik - Symbole (Teil II)		
Symbol	Typ. Einheit	Bedeutung
$\delta$		Amplitudenabschwächung
$\epsilon$	$\text{cm}^{-1}$	Energie
$\phi$		Quantenausbeute
$\phi$		Phasenverschiebung
$\eta$		Quantenausbeute der Photodiode
$\theta$		Demodulationsphasenwinkel
$\lambda$	nm	Wellenlänge
$\nu$	GHz	Frequenz
$\tilde{\nu}$	$\text{cm}^{-1}$	Wellenzahl
$\Delta\nu_P$	GHz/bar	Druckverbreiterungskoeffizient
$\Delta\omega$	Hz	Kreisfrequenzhub
$\tau$	$\mu\text{s}$	Zeitauflösung der Nachweiselektronik
$\tau_r$	$\mu\text{s}$	Schwingungsrelaxationszeit
$\omega_{1/2}$	GHz	Halbwertsbreite einer Absorptionslinie
$\sigma(i)$		Sensitivitätskoeffizient der $i$ -ten Spezies
$\sigma$	$\text{cm}^2/\text{mol}$	Absorptionsquerschnitt
$\sigma$		Standardabweichung
$\omega$	Hz	Kreisfrequenz
$[\ ]$	$\text{mol}/\text{cm}^3$	Konzentration

**Tabelle C.6:**

Frequenzmodulierte Spektroskopie - Abkürzungen	
<i>ac</i>	alternate current, Wechselstrom
<i>cw</i>	contineous wave
<i>dc</i>	direct current, Gleichstrom
EOM	elektrooptischer Modulator
FM	frequenzmoduliert
FMS	frequenzmodulierte Spektroskopie
IF	intermediate frequency, Signalausgang des Frequenzmischers
LO	local oscillator, Referenzeingang des Frequenzmischers
RF	radio frequency
WMS	wavelength-modulation spectroscopy





# Anhang D

## Veröffentlichungen

G.Friedrichs, M.Colberg, M.Fikri, Z. Huang, J. Neumann and F. Temps,  
*J.Phys.Chem.A*, **2005**, *109*, 4785-4795,  
*Validation of the Extended Simultaneous Kinetics and Ringdown Model by  
Measurements of the Reaction  $NH_2 + NO$ .*

M.Colberg and G.Friedrichs, *J.Phys.Chem.A*, **2006**, *110*, 160-170,  
*Room Temperature and Shock Tube Study of the Reaction  $HCO + O_2$  Using the  
Photolysis of Glyoxal as an Efficient  $HCO$  Source.*

M.Colberg and G.Friedrichs,  
*Characterization of a Low-Pressure Shock Tube by Measurements of the Thermal  
Decomposition of Ammonia and Methylamine*, in preparation.



# Literaturverzeichnis

- [1] J. WARNATZ, U. MAAS, R. DIBBLE, *Verbrennung*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2001).
- [2] B. FÜR WIRTSCHAFT UND TECHNOLOGIE, Primärenergieverbrauch nach Energieträgern. Letzte Änderung: 26.01.2006.
- [3] N. U. R. BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, Die Rolle der erneuerbaren Energien im deutschen Energiemarkt. Stand: Januar 2006.
- [4] I. E. A. (IEA), World Energy Outlook 2002. September 2002.
- [5] J. GRIFFITHS, J. BARNARD, *Flame and Combustion*, Blackie Academic and Professional (1995). Third Edition.
- [6] H. N. NAJM, Detailed chemical response of unsteady premixed flames, *215* .
- [7] H. N. NAJM, O. M. KNIO, P. H. PAUL, P. S. WYCKOFF, study of flame observables in premixed methane-air flames .
- [8] H. NAJM, P. PAUL, C. MÜLLER, P. WYCKOFF, On the Adequacy of Certain Experimental Observables as Measurements of Flame Burning Rate, *Combust. Flame* 113, 312–332 (1998).
- [9] J. TADIC, G. K. MOORTGAT, K. WIRTZ, Photolysis of glyoxal in air, *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry* 177(2-3), 116–124 (2006).
- [10] B. F. RORDORF, A. E. W. KNIGHT, C. S. PARMENTER, Rotational relaxation in S1 glyoxal: cross sections and a search for propensity rules, *Chemical Physics* 27(1), 11–20 (1978).
- [11] C. S. PARMENTER, Primary photochemical processes in glyoxal at 4358 Å, *J. Chem. Phys.* 41(3), 658–65 (1964).
- [12] R. G. W. NORRISH, J. G. A. GRIFFITHS, Photochemical decomposition of glyoxal, *J. Chem. Soc. S.* 2829–40 (1928).
- [13] R. NAAMAN, D. M. LUBMAN, R. N. ZARE, Vibrational energy redistribution in glyoxal following internal conversion, *J.Chem.Phys.* 71(11), 4192–200 (1979).
- [14] F. H. DORMAN, A. S. BUCHANAN, Photolysis of gaseous aldehydes. IV. Mixtures of acetaldehyde with formaldehyde and acetone and the photolysis of glyoxal, *Aus. J.Chem.* (1956), 9 49–53. 9, 49–53 (1956).
- [15] J. G. CALVERT, G. S. LAYNE, The photolysis of glyoxal vapor at wave length 3130 Å, *J.Am.Chem.Soc.* 75, 856–9 (1953).
- [16] F. E. BLACET, R. W. MOULTON, Photolysis of the aliphatic aldehydes. IX. Glyoxal and acetaldehyde, *J.Am.Chem.Soc.* 63, 868–70 (1941).

- [17] E. TUAZON, H. MACLEOD, R. ATKINSON, W. P. CARTER,  $\alpha$ -Dicarbonyl yields from the NO<sub>x</sub>-air photooxidations of a series of aromatic hydrocarbons in air, *Environmental Science and Technology* 20(4), 383–7 (1986).
- [18] B. J. FINLAYSON-PITTS, J. PITTS, J. N., *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*, John Wiley and Sons, New York, N.Y. (1986).
- [19] D. O. DE HAAN, K. W. LOEFFLER, T. P. MURPHY, N. M. PAUL, Secondary organic aerosol formation by glyoxal polymerization: an FTIR-ATR study. Meeting of the American Chemical Society, Anaheim, CA, United States, January 22-25 (2006).
- [20] J. J. ORLANDO, G. S. TYNDALL, The Atmospheric Chemistry of the HC(O)CO Radical, *Int. J. Chem. Kinet.* 33, 149–156 (2001).
- [21] D. J. HUCKNALL, *Chemistry of Hydrocarbon Combustion*, Chapman and Hall, UKT (1985).
- [22] G. FRIEDRICHS, J. T. HERBON, D. F. DAVIDSON, R. K. HANSON, Quantitative Detection of HCO behind Shock Waves by means of FM spectroscopy: The Thermal Decomposition of HCO, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4, 5778–5788 (2002).
- [23] G. FRIEDRICHS, D. F. DAVIDSON, R. K. HANSON, Validation of a Thermal Decomposition Mechanism of Formaldehyde by Detection of CH<sub>2</sub>O and HCO behind Shock Waves, *Int. J. Chem. Kinet.* 36, 157–169 (2004).
- [24] H. HIPPLER, N. KRASTEVA, F. STRIEBEL, The thermal unimolecular decomposition of HCO: effects of state specific rate constants on the thermal rate constant, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6, 3383–3388 (2004). And 2005, **9**, 2074 and 2005, **9**, 2077.
- [25] L. N. KRASNOPEROV, E. N. CHESNOKOV, H. STARK, A. R. RAVISHANKARA, Unimolecular Dissociation of Formyl Radical, HCO → H + CO, Studied over 1–100 Bar Pressure Range, *J. Phys. Chem. A* 108, 11526–11536 (2004).
- [26] B. VEYRET, R. LESCLAUX, Absolute Rate Constants for the Reactions of HCO with O<sub>2</sub> and NO from 298 to 503 K, *J. Phys. Chem.* 85, 1918 (1981).
- [27] F. L. NESBITT, J. F. GLEASON, L. J. STIEF, Temperature dependence of the rate constant for the reaction HCO + O<sub>2</sub> → HO<sub>2</sub> + CO at T = 200–398 K, *J. Phys. Chem. A* 103, 3038–3043 (1999).
- [28] R. S. TIMONEN, E. RATAJCZAK, D. GUTMAN, Kinetics of the reactions of the formyl radical with oxygen, nitrogen dioxide, chlorine, and bromine, *J. Phys. Chem.* 92, 651 (1988).
- [29] J. D. DESAIN, L. E. JUSINSKI, A. D. HO, C. A. TAATJES, Temperature dependence and deuterium kinetic isotope effects in the HCO (DCO) + O<sub>2</sub> reaction between 296 and 673 K, *Chem. Phys. Lett.* 347, 79–86 (2001).
- [30] C.-C. HSU, M. MEBEL, M. C. LIN, Ab initio molecular orbital study of the HCO + O<sub>2</sub> reaction: Direct versus indirect abstraction channels, *J. Chem. Phys.* 105, 2346–2352 (1996).
- [31] G. P. SMITH, D. M. GOLDEN, M. FRENKLACH, N. W. MORIARTY, B. EITENEER, M. GOLDENBERG, C. T. BOWMAN, R. HANSON, S. SONG, W. C. GARDINER JR., V. LISSIANSKI, Z. QIN, *GRI-Mech Version 3.0* (1999). [http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech).

- [32] E. F. GREENE, J. P. TOENNIES, *Chemische Reaktionen in Stoßwellen*, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt (1959).
- [33] A. G. GAYDON, I. R. HURLE, *The Shock Tube in High Temperature Chemical Physics*, Chapman and Hall, London (1963).
- [34] H. OERTEL, *Stossrohre*, Bd. 1, Springer, Wien, New York, 4. Aufl. (1966). ISBN 3-540-61308-0.
- [35] J. SPURK, *Strömungslehre*, Bd. 1, Springer, Berlin, 4. Aufl. (1996). ISBN 3-540-61308-0.
- [36] G. FRIEDRICHS, *Frequenzmodulierte Spektroskopie zur Untersuchung von Reaktionen des Amino- und Methylenradikals hinter Stoßwellen*, Cuvillier-Verlag, Göttingen (1999). ISBN 3-89712-741-5, Ph.D. thesis, Universität Göttingen.
- [37] G. C. BJORKLUND, Frequency-modulation spectroscopy: a new method for measuring weak absorptions and dispersions, *Opt. Lett.* 5, 15–17 (1980).
- [38] J. SILVER, Frequency-modulation spectroscopy for trace species detection: theory and comparison among experimental methods, *Appl. Opt.* 31, 707–717 (1992).
- [39] J. M. SUPPLEE, E. A. WHITTAKER, W. LENTH, Theoretical description of frequency modulation and wavelength modulation spectroscopy, *Appl. Opt.* 33, 6294–6302 (1994).
- [40] G. FRIEDRICHS, H. GG. WAGNER, Quantitative FM Spectroscopy at High Temperatures: The Detection of  $^1\text{CH}_2$  behind Shock Waves, *Z. Phys. Chem.* 214, 1723–1746 (2000).
- [41] M. CORFTON, E. PETERSEN, Frequency modulation spectroscopy in a particle-forming environment for the detection of  $\text{SiH}_2$ , *Proc. Comb. Inst.* 30, 1583–1589 (2004).
- [42] S. W. NORTH, X. S. ZHENG, F. RUIAN, G. E. HALL, Line shape analysis of Doppler broadened frequency-modulated line spectra, *J. Chem. Phys.* 104, 2129–2135 (1996).
- [43] G. HALL, S. NORTH, Transient Laser Frequency Modulation Spectroscopy, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 51, 243–274 (2000).
- [44] G. C. BJORKLUND, M. D. LEVENSON, W. LENTH, C. ORTIZ, Frequency Modulation (FM) Spectroscopy - Theory of Lineshapes and Signal-to-Noise Analysis, *Appl. Phys. B* 32, 145–152 (1983).
- [45] M. VOTSMIEIER, S. SONG, D. F. DAVIDSON, R. K. HANSON, Sensitive Detection of  $\text{NH}_2$  in Shock Tube Experiments using Frequency Modulation Spectroscopy, *Int. J. Chem. Kinet.* 31, 445–453 (1999).
- [46] E. MEYER, D. GUICKING, *Schwingungslehre*, Friedr. Vieweg + Sohn, Braunschweig (1974).
- [47] G. FRIEDRICHS, H. GG. WAGNER, Direct Measurements of the Reaction  $\text{NH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}$  at Temperatures from 1360 to 2130 K, *Z. Phys. Chem.* 214, 1151–1160 (2000).
- [48] R. L. KRONIG, On the Theory of Dispersion of X-Rays, *J. Opt. Soc. Am.* 12, 547–558 (1926).
- [49] H. A. KRAMERS, *Atti. Congr. Intern. Fis.* 22, 545 (1927).

- [50] D. F. DAVIDSON, A. Y. CHANG, R. K. HANSON, Laser Photolysis Shock Tube for Combustion Kinetics Studies, *Proc. Combust. Inst.* 22, 1877–1885 (1988).
- [51] E. N. FULLER, J. C. GIDDINGS, A comparison of methods for predicting gaseous diffusion coefficients, *J. Gas Chromatogr.* 3(7), 222–7 (1965).
- [52] E. N. FULLER, K. ENSLEY, J. C. GIDDINGS, Diffusion of halogenated hydrocarbons in helium. The effect of structure on collision cross sections, *J. Phys. Chem.* 73(11), 3679–85 (1969).
- [53] E. N. FULLER, P. D. SCHETTLER, J. C. GIDDINGS, A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients, *Ind. Eng. Chem.* 58(5), 18–27 (1966).
- [54] S. GERSTENKORN, P. LUC, R. VETTER, Excitation spectrum of the iodine molecule induced by laser radiation in the 15780 - 15815  $\text{cm}^{-1}$  region .
- [55] D. MESCHEDE, *Optik, Licht und Laser*, Teubner Studienbücher (1999).
- [56] G. FRIEDRICH, M. COLBERG, M. FIKRI, Z. HUANG, J. NEUMANN, F. TEMPS, Validation of the Extended Simultaneous Kinetics and Ringdown Model by Measurements of the Reaction  $\text{NH}_2 + \text{NO}$ , *J. Phys. Chem. A* 109, 4785–4795 (2005).
- [57] K. KOHSE-HÖINGHAUS, D. F. DAVIDSON, A. Y. CHANG, R. K. HANSON, Quantitative  $\text{NH}_2$  Concentration Determination in Shock Tube Laser-Absorption Experiments, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 42, 1–17 (1989).
- [58] W. DEMTRÖDER, *Laserspektroskopie*, Springer, 4. Aufl. (1999). ISBN 3-540-64219-6.
- [59] W. DEMTRÖDER, *Molekülphysik*, Oldenbourg (2003). ISBN 3-540-66790-3.
- [60] M. VOTSMEIER, S. SONG, D. F. DAVIDSON, R. K. HANSON, Shock Tube Study of Monomethylamine Thermal Decomposition and  $\text{NH}_2$  High Temperature Absorption Coefficient, *Int. J. Chem. Kinet.* 31, 323–330 (1999).
- [61] D. F. DAVIDSON, K. KOHSE-HÖINGHAUS, A. Y. CHANG, R. K. HANSON, A Pyrolysis Mechanism for Ammonia, *Int. J. Chem. Kinet.* 22, 513–535 (1990).
- [62] A. O. LANGFORD, B. MOORE, Reaction and relaxation of vibrationally excited formyl radicals, *J. Chem. Phys.* 80, 4202–4210 (1984).
- [63] J. E. BAGGOTT, H. M. FREY, P. D. LIGHTFOOT, R. WALSH, The Absorption Cross Section of the HCO Radical at 614.59 nm and the Rate Constant for  $\text{HCO} + \text{HCO} \rightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{CO}$ , *Chem. Phys. Lett.* 132, 225–230 (1986).
- [64] J. P. REILLY, J. H. CLARK, C. B. MOORE, G. C. PIMENTEL, HCO production, vibrational relaxation, chemical kinetics, and spectroscopy following laser photolysis of formaldehyde, *J. Chem. Phys.* 69, 4381–4394 (1978).
- [65] G. HERZBERG, D. A. RAMSAY, The 7500 to 4500 Å absorption system of the free HCO radical, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 233, 34–54 (1955).
- [66] J. M. BROWN, D. A. RAMSAY, Axis Switching in the  $\tilde{\text{A}}^2\text{A}'' - \tilde{\text{X}}^2\text{A}'$  Transition of HCO: Determination of Molecular Geometry, *Can. J. Phys.* 53, 2232–2241 (1975).
- [67] G. HERZBERG, *Molecular Spectra and Molecular Structure III*, Van Nostrand, Princeton, N.J. (1966).
- [68] J. E. BAGGOTT, H. M. FREY, P. D. LIGHTFOOT, R. WALSH, The Photodissociation of Phenylsilane at 193 nm, *Chem. Phys. Lett.* 125, 22–26 (1986).

- [69] V. A. NADTOCHENKO, Dissertation, Institute of Chemical Physics of the Academy of Sciences of the USSR, Moscow (1979).
- [70] B. VEYRET, R. ROUSSEL, R. LESCLAUX, *Chem. Phys. Lett.* 103, 389 (1984).
- [71] L. ZHU, D. KELLIS, C.-F. DING, Photolysis of glyoxal at 193, 248, 308 and 351 nm, *Chem. Phys. Lett.* 257, 487–491 (1996).
- [72] R. VOLKAMER, O. SPIETZ, J. BURROWS, U. PLATT, High-resolution absorption cross-section of Glyoxal in the UV/VIS and IR spectral ranges, *J. Photochem. Photobiol.* 35, 172 (2005).
- [73] T. WILLIAMS, C. KELLEY, *gnuplot - An Interactive Plotting Program, Version 3.7.*
- [74] MICROCAL<sup>TM</sup> SOFTWARE INC., *Origin<sup>TM</sup>5* (1997).
- [75] MICROSOFT, *Microsoft Office Excel 2003.*
- [76] MICROSOFT, *Microsoft Visual Studio 6.0.*
- [77] IMSL, *FORTRAN Numerical Libraries Version 3.0.*
- [78] R. J. KEE, F. M. RUPLY, J. A. MILLER, Chemkin-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics, Sandia Report SAND89-8009, Sandia National Laboratories, Livermore, California (Sept. 1989). <http://www.ca.sandia.gov/chemkin/>.
- [79] R. J. KEE, F. M. RUPLY, J. A. MILLER, The Chemkin Thermodynamic Data Base, Sandia Report SAND87-8215B, Sandia National Laboratories, Livermore, California (März 1990). <http://www.ca.sandia.gov/chemkin/>.
- [80] A. BURCAT, B. MCBRIDE, Ideal Gas Thermodynamic Data for Combustion and Air-Pollution Use, TAE Report 804, Technion Aerospace Engineering, Haifa, Israel (Okt. 1997). <http://ftp.technion.ac.il/pub/supported/aetdd/thermodynamics>.
- [81] A. A. KONNOV, *Detailed reaction mechanism for small hydrocarbons combustion. Release 0.5* (2000). <http://homepages.vub.ac.be/~akonnov>.
- [82] C. T. BOWMAN, R. K. HANSON, D. F. DAVIDSON, W. C. GARDINER JR., V. LISSIANSKI, G. P. SMITH, D. M. GOLDEN, M. FRENKLACH, M. GOLDENBERG, *GRI-Mech Version 2.11 11/3/95 1st release 9/6/95 CHEMKIN-II format* (1995). [http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech).
- [83] M. FRENKEL, *Thermodynamics of Organic Compounds in the Gas State*, Thermodynamics Research Center: College Station, TX (1994).
- [84] R. G. GILBERT, K. LUTHER, J. TROE, Theory of Unimolecular Reactions in the Fall-Off Range. II. Weak Collision Rate Constants, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 87, 169–177 (1983).
- [85] N. FUJII, M. KOSHI, H. ANDO, T. ASABA, Evaluation of Boundary-Layer Effects in Shock-Tube Studies of Chemical Kinetics, *Int. J. Chem. Kin.* XI, 285–304 (1979).
- [86] F. FAIZULLOV, N. SOBOLEV, E. KUDRYAVTSEV, Spectroscopic Investigation of the State of the Gas behind a Shock Wave. III (1959).
- [87] H. MIRELS, Test Time in Low-Pressure Shock Tubes, *The Physics of Fluids* 6, 1201–1214 (1963).

- [88] H. MIRELS, Flow Nonuniformity in Shock Tubes Operating at Maximum Test Times, *The Physics of Fluids* 9, 1907–1912 (1966).
- [89] H. MIRELS, Laminar Boundary Layer Behind Shock Advancing into Stationary Fluid, *NACA TN 3401* (1955).
- [90] H. MIRELS, Boundary Layer Behind Shock or Thin Expansion Wave Moving into Stationary Fluid, *NACA TN 3712* (1956).
- [91] H. MIRELS, Shock Tube Test Time Limitation Due to Turbulent-Wall Boundary Layer, *AIAA Journal* Vol. 2, No. 1, 84–93 (1964).
- [92] H. MIRELS, W. KING, Series Solution for Shock-Tube Laminar Boundary Layer and Test Time, *AIAA Journal* Vol. 4, No. 5, 782–789 (1966).
- [93] H. MIRELS, Correlation Formulas for Laminar Shock Tube Boundary Layer, *Physics of Fluids* Vol. 9, No. 7, 1265–1272 (1966).
- [94] H. MIRELS, Boundary Layer Growth Effects in Shock Tubes, *Shock Tube Research Proceedings of the Eighth International Shock Tube Symposium* S. 6/2–30 (1972). Chapman Hall, London.
- [95] E. PETERSEN, A Shock Tube And Diagnostics For Chemistry Measurements At Elevated Pressures With Application To Methane Ignition, Dissertation, Mechanical Engineering Dept. Stanford University (March 1998).
- [96] A. CHABAI, R. EMRICH, Transition from Laminar to Turbulent Flow in the Shock Tube Boundary Layer, *Bulletin of the American Physical Society* Ser. II, Vol. 3, 291 (1958).
- [97] A. ROSHKO, On Flow Duration in Low-Pressure Shock Tubes, *Physics of Fluids* 3, 835–842 (1960).
- [98] J. MICHAEL, J. SUTHERLAND, The Thermodynamik State of the Hot Gas behind Reflected Shock Waves: Implication to Chemical Kinetics, *Int. J. Chem. Kin.* 18, 409–436 (1986).
- [99] G. SKINNER, M. C. CO., O. DAYTON, Limitations of the reflected shock technique for studying fast chemical reactions, *J.Chem.Phys.* 31, 268–9 (1959).
- [100] G. SKINNER, R. SWEET, S. DAVIS, Shock tube experiments on the pyrolysis of deuterium-substituted ethylenes, *J.Phys.Chem.* 75(1) (1971).
- [101] G. B. SKINNER, D. ROGERS, K. B. PATEL, Consistency of theory and experiment in the ethane-methyl radical system, *Int.J.Chem.Kin.* 13(5), 481–95 (1981).
- [102] D. BERNFELD, G. SKINNER, Formation of hydrogen atoms in pyrolysis of 2,2-dimethylpropane behind shock waves, *J.Phys.Chem.* 87, 3732–5 (1983).
- [103] T. BRABBS, S. ZLATARICH, F. BELLES, Limitations of the Reflected-Shock Technique for Studying Fast Chemical Reactions, *J.Chem.Phys.* 33, 307–8 (1960).
- [104] W. C. J. GARDINER, G. B. KISTIAKOWSKY, Density measurements in reflected shock waves, *J. Chem. Phys.* 34, 1080–1 (1961).
- [105] S. TSUCHIYA, K. KURATANI, Temperature measurement of argon gas behind reflected shock wave, *J.Phys.Chem.* 42(8), 2986–7 (1965).
- [106] H. B. DYNER, Density Variation due to Reflected Shock-Boundary-Layer Interaction, *Physics of Fluids* 9(5), 879–892 (1966).



- [107] J. BRADLEY, *Shock Waves in Chemistry and Physics*, Bd. 1, Methuen Young Books, 1. Aufl. (1962). ISBN 0416488501.
- [108] R. STREHLOW, A. COHEN, Limitations of the Reflected Shock Technique for Studying Fast Chemical Reactions and Its Application to the Observation of Relaxation in Nitrogen and Oxygen, *J.Chem.Phys.* 30, 257–65 (1959).
- [109] R. A. STREHLOW, C. T. CASE, Limitations of the reflected shock technique for studying fast chemical reactions, *J.Chem.Phys.* 35, 1500–7 (1961).
- [110] E. TSCHUIKOW-ROUX, J. SIMMIE, W. QUIRING, A Re-Examination of the Single-Pulse Shock Tube Technique: Determination of Reflected Shock Temperature, *Astronautica Acta.* 15, 511–521 (1970).
- [111] D. ROGERS, G. SKINNER, Thermal reactions of ethane-d6-acetylene and deuterium-acetylene mixtures behind shock waves, *Int.J.Chem.Kin.* 13(8) (1981).
- [112] J. V. MICHAEL, J. W. SUTHERLAND, The Thermodynamic State of the Hot Gas behind Reflected Shock Waves: Implication to Chemical Kinetics, *Int. J. Chem. Kinet.* 18, 409–436 (1986).
- [113] K. HOLZRICHTER, H. GG. WAGNER, On the Thermal Decomposition of Ammonia Behind Shock Waves, *PCI* 18, 769–775 (1981).
- [114] M. YUMURA, T. ASABA, Rate Constants of Chemical Reactions in the High Temperature Pyrolysis of Ammonia, *Proc. Combust. Inst.* 18, 863–872 (1981).
- [115] S. KIM, H. KIM, J. HWANG, P. CHOI, J.G.; CHONG, In situ FTIR analysis for the thermal decompositions of trimethylgallium and trimethylgallium-ammonia adduct, *Chem.Mater.* 6, 278–281 (1994).
- [116] M. YUMURA, T. ASABA, Y. MATSUMOTO, H. MATSUI, Thermal Decomposition of Ammonia in Shock Waves, *Int. J. Chem. Kinet.* 12 (1980).
- [117] T. R. ROOSE, R. K. HANSON, C. H. KRUGER, Thermal Decomposition of  $\text{NH}_3$  in Shock Waves .
- [118] J. V. MICHAEL, J. W. SUTHERLAND, R. B. KLEMM, The flash photolysis-shock tube technique using atomic resonance absorption for kinetic studies at high temperatures, *Int. J. Chem. Kin.* 17(3), 497–500 (1985).
- [119] J. V. MICHAEL, J. W. SUTHERLAND, R. B. KLEMM, Rate Constant for the Reaction  $\text{H} + \text{NH}_3$  over the Temperature Range 750–1777 K, *J. Phys. Chem.* 90, 497–500 (1986).
- [120] A. M. DEAN, J. W. BOZZELLI, in W. C. Gardiner Jr., Hg., *Gas Phase Combustion Chemistry*, Springer Verlag, New York (2000).
- [121] J. DEPPE, G. FRIEDRICH, H.-J. RÖMMING, A. IBRAHIM, H. GG. WAGNER, The Thermal Decomposition of  $\text{NH}_2$  and  $\text{NH}$  Radicals, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 102, 1474–1485 (1998).
- [122] J. A. MILLER, C. T. BOWMAN, Mechanism and modelling of nitrogen chemistry in combustion, *Prog. Energy Combust. Sci.* 15, 287–338 (1989).
- [123] J. D. MERTENS, A. Y. CHANG, R. K. HANSON, C. T. BOWMAN, Reaction Kinetics of  $\text{NH}$  in the Shock Tube Pyrolysis of  $\text{HNCO}$ , *Int. J. Chem. Kinet.* 21, 1049–1067 (1989).

- [124] D. F. DAVIDSON, R. K. HANSON, High Temperature Reaction Rate Coefficients Derived from N-Atom ARAS Measurements and Excimer Photolysis of NO, *Int. J. Chem. Kinet.* 22, 843–861 (1990).
- [125] R. K. HANSON, S. SALIMIAN, in W. C. Gardiner Jr., Hg., *Combustion Chemistry*, Kap. 6, Springer Verlag, New York (1985).
- [126] J. WARNATZ, in W. C. Gardiner Jr., Hg., *Combustion Chemistry*, Kap. 5, Springer Verlag, New York (1984).
- [127] Y. CHEN, L. ZHU, Wavelength-Dependent Photolysis of Glyoxal in the 290–420 nm Region, *J. Phys. Chem. A* 107, 4643–4651 (2003).
- [128] R. E. MELLER, G. K. MOORTGAT, Temperature dependence of the absorption cross sections of formaldehyde between 223 and 323 K in the wavelength range 225–375 nm, *J. Geophys. Res.* 105, 7089–7101 (2000).
- [129] E. A. IRDAM, J. H. KIEFER, L. B. HARDING, A. F. WAGNER, The Formaldehyde Decomposition Chain Mechanism, *Int. J. Chem. Kinet.* 25, 285–303 (1993).
- [130] G. FRIEDRICH, D. F. DAVIDSON, R. K. HANSON, Direct Measurements of the Reaction  $\text{H} + \text{CH}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{HCO}$  by means of V-UV Detection of Formaldehyde behind Shock Waves, *Int. J. Chem. Kinet.* 34, 374–386 (2002).
- [131] F. TEMPS, H. GG. WAGNER, Kinetics of the reaction of HCO with HCO and O<sub>2</sub>, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 88, 410–414 (1984).
- [132] R. ATKINSON, D. L. BAULCH, R. A. COX, R. F. J. HAMPSON, J. A. KERR, M. J. ROSSI, J. TROE, Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: supplement VI. IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 26, 1329–1499 (1997).
- [133] C. N. PLUM, E. SANHUEZA, R. ATKINSON, W. P. L. CARTER, J. N. PITTS JR., Hydroxyl radical rate constants and photolysis rates of  $\alpha$ -dicarbonyls, *Environ. Sci. Technol.* 17, 479–484 (1983).
- [134] W. TSANG, R. F. HAMPSON, Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry. Part I: Methane and Related Compounds, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 15, 1087–1279 (1986).
- [135] K. SAITO, T. KAKUMOTO, I. MURAKAMI, Thermal Unimolecular Decomposition of Glyoxal, *J. Phys. Chem.* 88, 1182–1187 (1984).
- [136] R. C. MILLIKAN, D. R. WHITE, Systematics of Vibrational Relaxation, *J. Chem. Phys.* 39, 3209–3213 (1963).
- [137] J. HISCHFELDER, C. F. CURTISS, R. B. BIRD, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley, London (1954).
- [138] D. L. BAULCH, C. J. COBOS, R. A. COX, C. ESSER, P. FRANK, T. JUST, J. A. KERR, M. J. PILLING, J. TROE, R. W. WALKER, J. WARNATZ, Evaluated Kinetic Data for Combustion Modelling, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 21, 411–734 (1992).
- [139] R. S. TIMONEN, E. RATAJCZAK, D. GUTMAN, A. WAGNER, The addition and dissociation reaction  $\text{H} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{HCO}$ . 2. Experimental studies and comparison with theory, *J. Phys. Chem.* 91, 5325–5332 (1987).

- [140] H. HIPPLER, N. KRASTEVA, F. STRIEBEL, The Thermal Unimolecular Decomposition of HCO: Falloff in Different Bath Gases and Isotope Effect, in *6th International Conference on Chemical Kinetics* (2005). NIST, Gaithersburg, Maryland, Abstract J1.
- [141] S. FÖRGETEG, T. BÉRCES, S. DÓBÉ, The Kinetics and Mechanism of *n*-Butyraldehyde Photolysis in the Vapor Phase at 313 nm, *Int. J. Chem. Kinet.* 11, 219–237 (1979).
- [142] K. YAMASAKI, M. SATO, A. ITAKURA, A. WATANABE, T. KAKUDA, I. TOKUE, Reactions of HCO( $\tilde{X}^2A'$ ,  $\nu_1\nu_2\nu_3 = 000, 010, 001$ ) with Molecular Oxygen, *J. Phys. Chem. A* 104, 6517–6522 (2000).
- [143] A. O. LANGFORD, B. MOORE, Rate constant measurements for the reactions of oxomethyl radical with nitric oxide and molecular oxygen in the gas phase, *J. Phys. Chem.* 81, 2292–2294 (1977).
- [144] A. O. LANGFORD, B. MOORE, Collision complex formation in the reactions of formyl radicals with nitric oxide and oxygen, *J. Chem. Phys.* 80, 4211–4221 (1984).
- [145] J. W. BOZZELLI, A. M. DEAN, Hydrocarbon Radical Reactions with O<sub>2</sub>: Comparison of Allyl, Formyl, and Vinyl to Ethyl, *J. Phys. Chem.* 97, 4427–4441 (1993).
- [146] V. S. RAO, G. B. SKINNER, A shock tube study of vibrational relaxation of O<sub>2</sub> in argon by small amounts of H<sub>2</sub> (860–1290 K), and He (1000–1500 K), *J. Chem. Phys.* 81, 775–778 (1984).
- [147] J. VANDOOREN, L. O. DE GUERTECHIN, P. J. VAN TIGGELEN, Kinetics in a Lean Formaldehyde Flame, *Combust. Flame* 64, 127–139 (1986).
- [148] L. O. DE GUERTECHIN, J. VANDOOREN, P. J. VAN TIGGELEN, Radical Reactions in Formaldehyde Flames, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 92, 663 (1983).
- [149] M. A. CHERIAN, P. RHODES, R. J. SIMPSON, G. DIXON-LEWIS, Kinetic Modelling of the Oxidation of Carbon Monoxide in Flames, *Proc. Combust. Inst.* 18, 385–394 (1981).
- [150] P. GLARBORG, M. U. ALZUETA, K. KJÆRGAARD, K. DAM-JOHANSEN, Oxidation of Formaldehyde and its Interaction with Nitric Oxide in a Flow Reactor, *Combust. Flame* 132, 629–638 (2003).
- [151] B. EITENEER, C.-L. YU, M. GOLDENBERG, M. FRENKLACH, Determination of Rate Coefficients for Reactions of Formaldehyde Pyrolysis and Oxidation in the Gas Phase, *J. Phys. Chem.* 102, 5196–5205 (1998).
- [152] Y. HIDAKA, T. TANIGUCHI, H. TANAKA, T. KAMESAWA, K. INAMI, H. KAWANO, Shock-tube study of CH<sub>2</sub>O pyrolysis and oxidation, *Combust. Flame* 92, 365–376 (1993).
- [153] X. LI, J. M. MILLAM, H. B. SCHLEGEL, Glyoxal Photodissociation. An ab initio direct classical trajectory study of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> → H<sub>2</sub> + 2CO, *J. Chem. Phys.* 114, 8897–8904 (2001).
- [154] L. F. LOWDEN, Dissertation, University of Oregon (1972). *Diss. Abstr. Int. B*, 33, 2013 (1972).
- [155] Y. OSAMURA, H. F. SCHAEFER III, M. DUPUIS, W. A. LESTER JR., A unimolecular reaction ABC → A + B + C involving three product molecules and a single transition state. Photodissociation of glyoxal: HCOHCO → H<sub>2</sub> + CO + CO, *J. Chem. Phys.* 75, 5828–5836 (1981).

- [156] J. W. HEPBURN, R. J. BUSS, L. J. BUTLER, Y. T. LEE, Molecular Beam Study of the Photochemistry of S<sub>1</sub> Glyoxal, *J. Phys. Chem.* 87, 3638–3641 (1983).
- [157] I. BURAK, J. W. HEPBURN, N. SIVAKUMAR, G. E. HALL, G. CHAWLA, P. L. HOUSTON, State-to-state photodissociation dynamics of trans-glyoxal, *J. Chem. Phys.* 86, 1258 (1987).
- [158] J. CHASE, M. W., Editorial, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 27(6) (1998).
- [159] R. A. FLETCHER, G. PILCHER, Measurements of heats of combustion by flame calorimetry, *Trans. Faraday Soc.* 66(4), 794–9 (1970).
- [160] D. L. BAULCH, R. A. COX, P. J. CRUTZEN, J. HAMPSON, R. F., J. A. KERR, J. TROE, R. T. WATSON, Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: supplement I. CODATA task group on chemical kinetics., *J. Phys. Chem. Ref. Data* 11(2), 327–496 (1982).
- [161] X. LI, H. B. SCHLEGEL, Photodissociation of glyoxal: Resolution of a paradox, *J. Chem. Phys.* 114, 8–10 (2001).
- [162] D. KOCH, N. H. KHIEU, H. PESLHERBE, Ab Initio Studies of the Glyoxal Unimolecular Dissociation Pathways, *J. Phys. Chem. A* 105, 3598–3604 (2001).
- [163] G. FRIEDRICHS, persönliche Mitteilung (2006).
- [164] O. K. RICE, H. C. RAMSPERGER, Theories of unimolecular gas reactions at low pressures, *J. A. Chem. Soc.* 49, 1617–29 (1927).
- [165] O. K. RICE, H. C. RAMSPERGER, Theories of unimolecular gas reactions at low pressures. II, *J. A. Chem. Soc.* 50, 617–20 (1928).
- [166] L. S. KASSEL, Studies in homogeneous gas reactions. II. Introduction of quantum theory, *J. Phys. Chem.* 32, 1067–79 (1928).
- [167] R. A. MARCUS, Unimolecular dissociations and free-radical recombination reactions, *J. Chem. Phys.* 20, 359–64 (1952).
- [168] R. A. MARCUS, O. K. RICE, Session on free radicals. The kinetics of the recombination of methyl radicals and iodine atoms, *J. Phys. and Colloid Chem.* 55, 894–908 (1951).
- [169] G. M. WIEDER, R. A. MARCUS, Dissociation and isomerization of vibrationally excited species. II. Unimolecular reaction rate theory and its application, *J. Chem. Phys.* 37, 1835–52 (1962).
- [170] M. QUACK, J. TROE, Specific rate constants of unimolecular processes. II. Adiabatic channel model, *Ber.Bunsenges. Phys. Chem.* 78(3), 240–52 (1974).
- [171] M. QUACK, J. TROE, Complex formation in reactive and inelastic scattering. Statistical adiabatic channel model of unimolecular processes. III, *Ber.Bunsenges. Phys. Chem.* 79(2), 170–83 (1975).
- [172] J. ROGGENBUCK, Theoretische Behandlung komplexbildender bimolekularer Reaktionen in der Gasphase. Die Reaktionen <sup>3</sup>CH<sub>2</sub> + NO und SiH<sub>3</sub> + O<sub>2</sub>, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (2000).
- [173] J. R. BARKER, Multiple-Well, Multiple-Path Unimolecular Reaction Systems. I. Multiwell Computer Program Suite, *Int. J. Chem. Kinet.* 33, 232–245 (2001).

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Geburtsdatum und -Ort	22. Oktober 1973 in Hamburg
Nationalität	deutsch
Familienstand	ledig

## Werdegang

April 2003 – Juli 2006	Promotion an der Universität Kiel
Okt. 2002 – April 2003	Studium der Chemie an der Universität Kiel
Mai 2001 – Aug. 2002	Laboringenieur bei der DaimlerChrysler AG, Forschung und Entwicklung, Friedrichshafen
Nov. 2000 – April 2001	Diplomarbeit bei der DaimlerChrysler AG, Forschung und Entwicklung, Friedrichshafen
Okt. 1996 – Sept. 2001	Studium des Chemieingenieurwesens an der Hochschule für angewandte Wissenschaften, Fachhochschule Hamburg, Deutschland
März 1999 – Juli 1999	Praktikum bei der Deutschen Lufthansa AG
Okt. 1995 – Sept. 1996	Studium der Verfahrenstechnik an der technischen Universität Hamburg Harburg (TUHH)
April 1995 – Juli 1995	Grundpraktikum am Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY), Hamburg
Sept. 1993 – Nov. 1994	Zivildienst
1984 – 1993	Gymnasium Farmsen, Hamburg
1980 – 1984	Grundschule Bekassinenau, Hamburg

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass die vorliegende Abhandlung - abgesehen von der Beratung durch meinen Betreuer Herrn Prof. Dr. F. Temps - nach Inhalt und Form meine eigene Arbeit ist.

Diese Arbeit hat weder in Auszügen noch in ganzer Form an einer anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegen. Sie wurde nicht veröffentlicht und auch nicht zur Veröffentlichung eingereicht.

Mark Colberg