

**Jörg Sommerer**

**Kinetische Untersuchungen  
von Reaktionen kurzlebiger  
Intermediate im Zündfunken  
und bei der Verbrennung**



Jörg Sommerer

**Kinetische Untersuchungen von Reaktionen kurzlebiger  
Intermediate im Zündfunken und bei der Verbrennung**



# **Kinetische Untersuchungen von Reaktionen kurzlebiger Intermediate im Zündfunken und bei der Verbrennung**

von  
Jörg Sommerer

Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie  
Fakultät für Chemie und Biowissenschaften, 2011

## Impressum

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)  
KIT Scientific Publishing  
Straße am Forum 2  
D-76131 Karlsruhe  
www.ksp.kit.edu

KIT – Universität des Landes Baden-Württemberg und nationales  
Forschungszentrum in der Helmholtz-Gemeinschaft



Diese Veröffentlichung ist im Internet unter folgender Creative Commons-Lizenz  
publiziert: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/de/>

KIT Scientific Publishing 2011  
Print on Demand

ISBN 978-3-86644-763-9







# **Kinetische Untersuchungen von Reaktionen kurzlebiger Intermediate im Zündfunken und bei der Verbrennung**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

Fakultät für Chemie und Biowissenschaften  
Karlsruher Institut für Technologie (KIT) – Universitätsbereich

angenommene

**DISSERTATION**

von

Dipl.-Chem. Jörg Thomas Sommerer

aus

Stuttgart - Bad Cannstatt

Dekan: Prof. Dr. S. Bräse

Referent: Prof. Dr. M. Olzmann

Korreferent: Prof. Dr. O. Deutschmann

Tag der mündlichen Prüfung: 15.07.2011



Ich danke Herrn Prof. Dr. M. Olzmann für die herausfordernde Themenstellung, die freundliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die sehr gute Betreuung. Herrn PD. Dr. A.-N. Unterreiner danke ich für die vielen fachlichen Hilfestellungen und die stete Diskussionsbereitschaft.

Ebenso möchte ich mich bei Dr. F. Striebel, Dr. T. Bentz, Dr. H. Brands, Dr. C. Kappler und Dr. O. Welz für die vielen praktischen und fachlichen Tipps bedanken, die ebenfalls zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Für die angenehme Arbeitsatmosphäre danke ich dem gesamten Arbeitskreis – insbesondere meinen Zimmernachbarn: Dr. S.-H. Dürrstein, M. Delbé, Dr. M. Klinger und H. Ernst.

Ein großes Dankeschön auch an die Sekretärin Frau D. Rohmert-Hug und die technischen Mitarbeiter P. Hibomvshi und D. Kelly, sowie die Mitarbeiter der Werkstätten des Instituts, stellvertretend seien hier die Leiter Herr D. Waltz und Herr K. Stree genannt.

Nicht zuletzt danke ich ganz besonders meinen Eltern, dass sie mir das Studium ermöglicht und mich immer unterstützt haben und Melanie für die unentwegte Ermunterung.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Zusammenfassung</b>	<b>1</b>
<b>2. Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>3. Allgemeine Grundlagen</b>	<b>9</b>
3.1. Elektronische Spektroskopie.....	9
3.2. Reaktionskinetik von Elementarschritten .....	12
3.3. Detailliertes Gleichgewicht.....	16
3.4. Kinetische Modellierung komplexer Reaktionssysteme.....	17
<b>4. Die Bildungskinetik von CN in Gasentladungen</b>	<b>25</b>
4.1. Zündfunken-Emissions-Spektroskopie (ZES) .....	26
4.2. Die Violette Bande des CN ( $B \rightarrow X$ ).....	32
4.3. Bildungsprozesse von CN ( $B^2\Sigma^+$ ) .....	35
4.4. Kinetische Modellierung des Zündfunkens .....	37
4.5. Experimentelle Untersuchungen an Mikrowellenentladungen.....	54
<b>5. Die Reaktionen von OH mit Diacetylen und Vinylacetylen</b>	<b>63</b>
5.1. Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF).....	64
5.2. Experimenteller Aufbau.....	67
5.3. Erzeugung und Detektion von OH-Radikalen .....	69
5.4. Synthese von $C_4H_2$ und $C_4H_4$ .....	71
5.5. Herstellung der Reaktionsmischungen.....	73
5.6. Die Reaktion $OH + C_4H_2 \rightarrow$ Produkte.....	75
5.7. Die Reaktion $OH + C_4H_4 \rightarrow$ Produkte.....	84
<b>6. Ausblick</b>	<b>91</b>

<b>7. Anhang</b>	<b>95</b>
7.1. Reaktionsmechnismus zur Bildungskinetik von CN in Zündfunken .....	95
7.2. Messwerte für die Reaktion $\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_2$ .....	104
7.3. Messwerte für die Reaktion $\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_4$ .....	109
7.4. Verwendete Chemikalien .....	118
<b>8. Literaturverzeichnis</b>	<b>119</b>

# 1. Zusammenfassung

Der Ablauf von Verbrennungsprozessen wird erheblich durch die Reaktionskinetik kurzlebiger Intermediate bestimmt. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich einerseits mit der Bildungskinetik von CN-Radikalen in Zündfunken, deren Lumineszenz für diagnostische Verfahren herangezogen wird und zum anderen mit den Reaktionen von OH-Radikalen als einem der wichtigsten Kettenträger mit den Rußvorläufern Diacetylen und Vinylacetylen.

Als Beitrag zur Aufklärung des in der Zündfunken-Emissions-Spektroskopie (ZES) ausgenutzten Sachverhalts der Korrelation der Fluoreszenzintensität von CN-Radikalen mit dem lokalen Brennstoff-Luft-Verhältnis wird in der vorliegenden Arbeit untersucht, inwieweit die Bildungskinetik des CN-Radikals hierfür entscheidend ist. Es wird ein Reaktionsmechanismus auf der Grundlage vereinfachender Annahmen entwickelt, um zu untersuchen, welche chemischen Reaktionen zu einer Lichtemission der CN-Radikale beitragen können. Es zeigt sich, dass chemische Reaktionen bei Bedingungen, wie sie im Zündfunken vorliegen, außerordentlich schnell ablaufen und sich daher sehr schnell ein chemisches Gleichgewicht einstellt. Aufgrund der kurzen Lebensdauer des angeregten Zustands des CN-Radikals von weniger als 100 ns kann im Resultat dieser Arbeit Chemilumineszenz als Ursache der in der Zündfunken-Emissions-Spektroskopie interpretierten Lichtemission ausgeschlossen werden. Die aus dem Modellmechanismus erhaltenen Gleichgewichtskonzentrationen von CN werden nur geringfügig durch das C/H-Verhältnis im Brennstoff beeinflusst, zeigen aber eine ähnliche Abhängigkeit vom Brennstoff-Luft-Verhältnis, wie die in der Zündfunken-Emissions-Spektroskopie gefundene Fluoreszenzintensität des CN-Radikals. Eine ebenfalls in der Zündfunken-Emissions-Spektroskopie vorgefundene starke Korrelation der Fluoreszenzintensität der CN-Radikale mit der in den Funken eingetragenen Energie deutet zusammen mit den in dieser Arbeit theoretisch gefundenen Gleichgewichtskonzentrationen auf eine Anregung der CN-Radikale durch Elektronenstöße hin.

Der Zusammenhang zwischen Brennstoff-Luft-Verhältnis und Fluoreszenzintensität der CN-Radikale wird desweiteren durch Versuche mit Mikrowellenentladungen an verschiedenen Brennstoff-Stickstoff-Mischungen im Rahmen dieser Arbeit bestätigt. Hierfür wurde eine Strömungsapparatur aufgebaut und die durch die Mikrowellenentladung hervorgerufene CN-Fluoreszenz untersucht. Die eingesetzten Brennstoffe hierbei sind Methan, Ethan, Ethen, Ethin, Propan, Propen und Propin. Es konnte auf diese Weise gezeigt werden, dass unterschiedliche Bindungsverhältnisse im Brennstoff keinen Einfluss auf die resultierende Intensität der CN-Fluoreszenz haben und letztere auch mit diesen Brennstoffen ein Maß für das Brennstoff-Luft-Verhältnis darstellen können.

Die ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Arbeit erfolgte Untersuchung der Reaktionen von OH-Radikalen mit Diacetylen ( $C_4H_2$ ) und Vinylacetylen ( $C_4H_4$ ) wurde mit Hilfe der laserinduzierten Fluoreszenz durchgeführt. Als Vorläufer für die photolytisch freigesetzten OH-Radikale wird hierbei Salpetersäure verwendet. Durch den Einsatz der Kohlenwasserstoffe in großem Überschuss wurden Reaktionsbedingungen pseudo-erster Ordnung geschaffen und die Abnahme der OH-Konzentration im Laufe der Reaktion durch laserinduzierte Fluoreszenz verfolgt. Die Reaktion



wurde in insgesamt 150 Einzelmessungen in einem Temperaturbereich von 290 K bis 670 K bei Drücken zwischen 3 bar und 30 bar untersucht. Hierbei wurde im gesamten Messbereich weder eine Druckabhängigkeit noch eine Temperaturabhängigkeit gefunden. Die damit als Hochdruckgrenzwert erhaltene Geschwindigkeitskonstante der Reaktion beträgt

$$k_{1.1}(T) = (1,0 \pm 0,3) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Dies ist innerhalb der Fehlergrenzen in guter Übereinstimmung mit anderen experimentellen Arbeiten, die jedoch ausschließlich bei Drücken bis 1 bar durchgeführt wurden. Auch der aus theoretischen Rechnungen hervorgehende Hochdruckgrenzwert



wird durch das Ergebnis in der vorliegenden Arbeit innerhalb der Fehlergrenzen bestätigt.

Für die in analoger Weise in der vorliegenden Arbeit erstmalig untersuchte Reaktion



wurden insgesamt 216 Einzelmessungen durchgeführt, die einen Temperaturbereich von 300 K bis 740 K abdeckten. Die Drücke lagen hierbei zwischen 2 bar und 19 bar. Auch hierbei konnte keine Druckabhängigkeit innerhalb des Messbereiches festgestellt werden. Die Temperaturabhängigkeit für die Reaktion  $R_{1,2}$  erhaltene Geschwindigkeitskonstante lässt sich wie folgt darstellen:

$$k_{1,2}(T) = (6,4 \pm 1,9) \times 10^{-12} \exp(486 \text{ K}/T) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Im Gegensatz zur Reaktion von OH mit Diacetylen findet man somit eine negative Temperaturabhängigkeit. Die gefundene Temperaturabhängigkeit ist vergleichbar mit jenen von Reaktionen ähnlicher Alkene wie 1-Buten oder 1,3-Butadien mit OH in diesem Temperaturbereich. Die Gründe für die unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen  $R_{1,1}$  und  $R_{1,2}$  werden diskutiert.



## 2. Einleitung

Durch die unvermindert fortschreitende Bevölkerungsexplosion und das große wirtschaftliche Wachstum besonders in asiatischen Ländern wie China und Indien wächst der weltweite Bedarf an Brennstoffen zunehmend [1]. Neben dem endlichen Vorkommen fossiler Brennstoffe und der damit verbundenen Gefahr von Konflikten um verbleibende Lagerstätten sind mit der zunehmenden Nutzung von Brennstoffen gesundheitliche Risiken und ökologische Folgen durch Schadstoffemissionen verbunden [2]. All diese Probleme führen letztlich zu immer höheren Kosten, die mit der Nutzung von Brennstoffen, welcher Art auch immer, verbunden sind.

Mit dem Ziel der Effizienzsteigerung setzen beispielsweise neue Konzepte bei Kolbenmaschinen auf eine Direkteinspritzung des Brennstoffs, wodurch ein Energieverlust durch Drosselung bei der Erzeugung des Brennstoff-Luft-Gemischs vermieden wird [3]. Um eine möglichst saubere Verbrennung zu erreichen, werden direkt einspritzende Motoren bei global mageren, das heißt brennstoffarmen, Verbrennungsbedingungen betrieben, was eine Schichtung des Brennstoffs im Brennraum zur Bewahrung der Zündfähigkeit erforderlich macht. Zwei verschiedene Verfahren, die dabei Anwendung finden sind die wandgeführte Direkteinspritzung einerseits und die strahlgeführte Direkteinspritzung andererseits. Durch letzteres Verfahren wird die Benetzung der Brennkammerwand mit flüssigem Brennstoff vermieden, die zu Effizienzverlusten und Schadstoffbildung führt. Neueste Untersuchungen zeigen zudem, dass durch höhere Einspritzdrücke bis zu 1000 bar eine deutlich bessere Gemischbildung erreicht wird und die daraus resultierende Vermeidung brennstoffreicher Bedingungen unter anderem zu einer deutlichen Reduktion der Bildung von Schadstoffen wie Ruß und  $\text{NO}_x$  führt [4].

Ein großes Problem bei schichtbetriebenen Kolbenmaschinen ist jedoch die durch die komplexen Strömungsverhältnisse verursachte große Variation des lokalen Brennstoff-Luft-Verhältnisses von Zyklus zu Zyklus, die zu Fehlzündungen und damit wiederum zu Effizienzeinbußen und Schadstoffemissionen führt [3, 5]. Um eine zuverlässige

Zündung mittels Zündfunken sicher zu stellen, werden daher diagnostische Hilfsmittel benötigt, mit denen das Brennstoff-Luft-Verhältnis in unmittelbarer Umgebung der Zündkerze während des Betriebs gemessen werden kann, um gegebenenfalls Betriebsparameter schnell nachregeln zu können, wodurch weitere Fehlzündungen vermieden werden könnten. Eine vielversprechende Beobachtungsgröße ist hierbei die Lichtemission von CN-Radikalen im Zündfunken bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 388 \text{ nm}$ , deren Intensität mit dem lokalen Brennstoff-Luft-Verhältnis im Zündfunken korreliert [6]. Die physikalisch-chemischen Zusammenhänge für ein grundlegendes Verständnis dieser Befunde sind jedoch bis heute unklar.

Mit der zuverlässigen Zündung der mageren Brennstoff-Luft-Gemische bei strahlgeführter Direkteinspritzung werden die Vorteile der mageren Verbrennungsbedingungen technisch zugänglich. Einerseits führen die durch die mageren Bedingungen resultierenden niedrigeren Verbrennungstemperaturen zu einer verminderten NO-Bildung und andererseits stehen durch die höhere Sauerstoffkonzentration mehr oxidative Spezies zur Verfügung, um die Rußbildung teilweise zu unterdrücken.

Eine wichtige Rolle bei der Rußbildung spielen hoch ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Diese Spezies bringen zwar einerseits mit der Klopffestigkeit günstige Eigenschaften bei der Verbrennung im Motor mit sich, andererseits stellen sie jedoch den Ausgangspunkt der Rußbildung dar [7]. Im Wesentlichen erfolgt das Wachstum hin zum Rußpartikel durch H-Abstraktion an bereits vorhandenen aromatischen Spezies und anschließende Addition einer hoch ungesättigten Spezies wie zum Beispiel Acetylen ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ). Durch die mehrfache Wiederholung dieser Reaktionsabfolge wächst das Teilchen zunehmend und es entsteht letztlich Ruß. Neben Acetylen kommt eine Vielzahl ähnlicher ungesättigter Kohlenwasserstoffe für die Addition an bereits vorhandene aromatische Spezies in Frage. Unter anderem bildet Acetylen bei verbrennungsrelevanten Bedingungen höhere Homologe wie zum Beispiel Diacetylen ( $\text{C}_4\text{H}_2$ ), Triacetylen ( $\text{C}_6\text{H}_2$ ) oder Tetraacetylen ( $\text{C}_8\text{H}_2$ ), die ebenfalls stark zur Rußbildung beitragen können. Durch H-Addition und H-Abstraktion ergeben sich darüber hinaus eine Vielzahl ähnlicher Spezies wie beispielsweise Vinylacetylen

(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>). In welchem Maße all diese in Flammen vorkommenden Spezies zur Rußbildung beitragen, ist Gegenstand aktueller Forschung.

Sind in der Flamme ausreichend oxidative Spezies wie OH, O oder O<sub>2</sub> vorhanden, so treten Auf- und Abbaureaktionen zunehmend in Konkurrenz, so dass die hoch ungesättigten Kohlenwasserstoffe zu CO und letztlich CO<sub>2</sub> umgesetzt werden, bevor ein Wachstum hin zum Ruß überhaupt stattfinden kann. Kennt man die Geschwindigkeitskonstanten dieser Reaktionen, so kann man gezielt Einfluss darauf nehmen, in welche Richtung die Produktverteilung am Ende gehen wird.

In der vorliegenden Arbeit wird die Bildungskinetik von CN-Radikalen in Zündfunken mit Hinblick auf die Korrelation der Lichtemission bei  $\lambda = 388 \text{ nm}$  mit dem Brennstoff-Luft-Verhältnis untersucht. Es wird ein Modellmechanismus entwickelt anhand dessen die physikalisch-chemischen Hintergründe dieser Korrelation diskutiert werden. Experimentelle Untersuchungen an Mikrowellenentladungen im Rahmen dieser Arbeit bestätigen zudem die Korrelation der Lichtemission bei  $\lambda = 388 \text{ nm}$  mit dem Brennstoff-Luft-Verhältnis. Als Brennstoffe wurden Methan, Ethan, Ethen, Ethin, Propan, Propen und Propin verwendet, um denkbare Einflüsse der Bindungsverhältnisse im Brennstoff zu untersuchen. Desweiteren wurden die Reaktionen von OH-Radikalen mit Diacetylen und Vinylacetylen mit Hilfe der laserinduzierten Fluoreszenz untersucht und so die Hochdruckgrenzwerte derer Geschwindigkeitskonstanten bestimmt.



## 3. Allgemeine Grundlagen

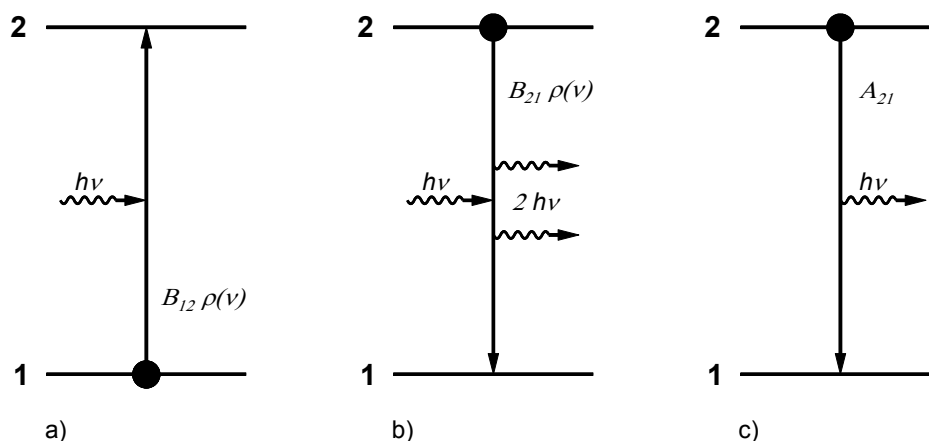
### 3.1. Elektronische Spektroskopie

Unter elektronischer Spektroskopie versteht man die Untersuchung der elektronischen Zustände von Atomen oder Molekülen durch Wechselwirkung mit Licht. Dabei entspricht die Wellenlänge  $\lambda$  des absorbierten beziehungsweise emittierten Lichts der Energiedifferenz  $\Delta E$  der beteiligten elektronischen Zustände, zwischen welchen ein Übergang stattfindet:

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (3.1)$$

Hierin sind  $h$  das Planck'sche Wirkungsquantum,  $\nu$  die Frequenz des Lichts und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit.

Betrachtet man ein Zwei-Niveau-System mit einem energetisch tiefer liegendem Niveau 1 und einem energetisch höher liegenden Niveau 2, wie in Abbildung 3.1 dargestellt, so sind drei Prozesse denkbar.



**Abbildung 3.1:** Schematische Darstellung der möglichen Wechselwirkungen von Materie mit Licht veranschaulicht an einem Zwei-Niveau-System: a) (induzierte) Absorption, b) induzierte Emission und c) spontane Emission.

Bei der (induzierten) Absorption wird ein Photon absorbiert und das System dabei von dem energetisch tiefer liegenden Niveau in das energetisch höher liegende angeregt. Trifft ein Photon mit geeigneter Wellenlänge auf das System im energetisch höheren Niveau, so kann auch eine induzierte Emission stattfinden, bei dem das System in das tiefere Niveau übergeht und ein zusätzliches Photon entsteht. Schließlich kann das System im energetisch höheren Niveau auch spontan ein Photon emittieren.

Nach Einstein [8] sind die Wahrscheinlichkeiten  $dW$ , mit denen diese Prozesse im Zeitelement  $dt$  stattfinden, gegeben durch:

$$dW_{12} = B_{12}^{\nu} \rho(\nu) dt \quad (3.2)$$

$$dW_{21} = B_{21}^{\nu} \rho(\nu) dt \quad (3.3)$$

$$dW_{21}^{spont} = A_{21} dt \quad (3.4)$$

Dabei ist  $\rho(\nu)$  die spektrale Energiedichte des Strahlungsfeldes und  $A_{21}$ ,  $B_{12}$  und  $B_{21}$  die so genannten Einsteinkoeffizienten der spontanen Emission, der (induzierten) Absorption beziehungsweise der induzierten Emission. Einstein konnte zeigen, dass die Koeffizienten über folgende Beziehungen miteinander verknüpft sind:

$$B_{21} = \frac{g_1}{g_2} B_{12} \quad (3.5)$$

$$B_{21}^{\nu} = \frac{c^3}{8\pi h \nu^3} A_{21}, \quad (3.6)$$

wobei  $g_1$  und  $g_2$  die Entartungsfaktoren der beiden Zustände sind,  $\omega$  die Resonanzfrequenz des Übergangs ist und  $\hbar = h/2\pi$ .

Experimentell leichter zugänglich als die spektrale Energiedichte  $\rho(\nu)$  ist die spektrale Intensität  $I_1(\nu)$ , die sich durch Multiplikation mit der Lichtgeschwindigkeit  $c$  ergibt:

$$I(\nu) = c\rho(\nu), \quad (3.7)$$



deren Abschwächung durch das Lambert-Beersche Gesetz beschrieben wird:

$$dI = -I\varepsilon(\nu)[A]dl \quad (3.8)$$

Darin sind  $\varepsilon(\nu)$  der molare Absorptionskoeffizient,  $[A]$  die molare Konzentration der absorbierenden Substanz und  $dl$  die Probenlänge. Es lässt sich zeigen [9], dass der integrierte Absorptionskoeffizient durch den Einsteinkoeffizient der induzierten Absorption gegeben ist:

$$\int \varepsilon(\nu) d\nu = \frac{h\nu}{c} N_A \cdot B_{12} \quad (3.9)$$

Eine häufig verwendete nützliche Größe ist die Oszillatorenstärke  $f$ , die ebenfalls in Beziehung mit den Einsteinkoeffizienten steht:

$$f_{12} = \frac{m_e h \nu c}{2\pi e^2} \cdot B_{12}^{\nu}, \quad (3.10)$$

mit der Masse des Elektrons  $m_e$  und der Elementarladung  $e$ .

Die quantenmechanisch relevante Größe, die die Übergangswahrscheinlichkeit eines elektronischen Dipolübergangs bestimmt ist das Betragsquadrat des Übergangsdipolmomentes  $\mu_{ik}$ :

$$\bar{\mu}_{ik} = -e \int \psi_i^* \vec{r} \psi_k d\tau, \quad (3.11)$$

mit den Wellenfunktionen  $\psi_i, \psi_k$  der beiden Zustände.

Der Einsteinkoeffizient der induzierten Absorption  $B_{12}$  berechnet sich daraus zu [9]

$$B_{12} = \frac{|\mu_{12}|^2}{6\varepsilon_0 \hbar^2}, \quad (3.12)$$

und entsprechend auch  $B_{21}$  und  $A_{12}$  in ähnlicher Weise gemäß den Gleichungen 3.5 und 3.6.

## 3.2. Reaktionskinetik von Elementarschritten

Für eine Elementarreaktion der Edukte  $E_m$  zu den Produkten  $P_n$  nach der Gleichung



mit den Stöchiometriezahlen  $\nu_{E,m}$  und  $\nu_{P,n}$  für die Edukte und Produkte ergibt sich die zeitliche Änderung der Konzentration einer beteiligten Spezies nach dem differentiellen Zeitgesetz zu

$$\nu_i^{-1} \frac{dc_i}{dt} = k \prod_{m=1}^{N_E} c_m^{\nu_{E,m}}, \quad (3.14)$$

wobei  $N_E$  und  $N_P$  jeweils die Anzahl der an der Reaktion beteiligten Edukte beziehungsweise Produkte und  $c_i$  die Konzentration der Spezies  $i$  ist. Der Proportionalitätsfaktor  $k$  wird Geschwindigkeitskonstante der Reaktion genannt, da sie nicht von der Konzentration der beteiligten Spezies abhängt. Dennoch hängt die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion von der Temperatur  $T$  und dem Druck  $p$  ab. Nach Arrhenius lässt sich die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante häufig nach folgender Gleichung beschreiben [11]:

$$k(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.15)$$

Der Faktor  $A$  wird auch präexponentieller Faktor genannt und ist ein Maß für die Aktivierungsentropie und  $E_a$  ist die molare Aktivierungsenergie. Mit steigender Temperatur nimmt die kinetische Energie der Teilchen zu, wodurch die für die Reaktion nötige Energie leichter aufgebracht werden kann und die Reaktion makroskopisch schneller abläuft. Schließlich ist  $R$  die allgemeine Gaskonstante.

Betrachtet man jedoch größere Temperaturbereiche, stellt man fest, dass es von der Gesetzmäßigkeit nach Gleichung 3.15 Abweichungen gibt, die von Fall zu Fall mehr oder weniger stark ausgeprägt sind. Eine häufig zu findende Parametrisierung der

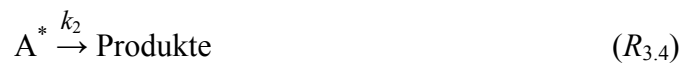
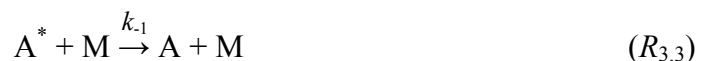
Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante, die diesem Umstand Rechnung trägt, beinhaltet daher einen weiteren Faktor mit der  $n$ -ten Potenz der Temperatur in Kelvin:

$$k(T) = A' \cdot \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^n \cdot \exp\left(-\frac{E'_a}{RT}\right) \quad (3.16)$$

Erste Ansätze für das Verständnis der Druckabhängigkeit von Reaktionen in Gasphase gehen auf Lindemann zurück [12]. Um die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit, die man bei niedrigen Drücken mit abnehmendem Druck findet, zu beschreiben, ging Lindemann davon aus, dass die notwendige Energie für die Reaktion durch Stöße aufgebracht wird. Betrachtet man eine unimolekulare Reaktion wie beispielsweise den Zerfall der Spezies A



dann wird zunächst durch Stoß mit einem Stoßpartner M die nötige Energie aufgebracht, um A in eine aktivierte Form  $A^*$  zu überführen. Ebenso wird auch die Rückreaktion, also die Deaktivierung möglich sein, oder aber  $A^*$  reagiert zu den Produkten:



Da  $A^*$  schneller abreagiert, als gebildet wird, kann auf  $A^*$  das Bodensteinsche Quasistationaritätsprinzip angewendet werden und man erhält als differenzielles Zeitgesetz für A:

$$\frac{d[A]}{dt} = -\frac{k_1 k_2 [M]}{k_{-1} [M] + k_2} \cdot [A] = -k_{uni} [A] \quad (3.17)$$

### 3. Allgemeine Grundlagen

---

Im Grenzfall sehr kleiner Konzentrationen des Stoßpartners M ( $k_{-1}[M] \ll k_2$ ) erhält man demnach für die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung  $k_{uni}$ :

$$\lim_{[M] \rightarrow 0} k_{uni} = k_1[M] \quad (3.18)$$

Die Geschwindigkeit der Reaktion ist also bei sehr kleinen Drücken direkt proportional zum Druck. Betrachtet man hingegen den Grenzfall sehr hoher Konzentrationen des Stoßpartners M ( $k_{-1}[M] \gg k_2$ ), so findet man, dass die Reaktionsgeschwindigkeit gänzlich unabhängig vom Druck ist:

$$\lim_{[M] \rightarrow \infty} k_{uni} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \quad (3.19)$$

Man spricht in den beiden Fällen vom Niederdruck- beziehungsweise Hochdruckgrenzwert der Geschwindigkeitskonstante. Der Zwischenbereich ist der so genannte Fall-Off-Bereich, wofür von Troe eine spezielle Form der Parametrisierung eingeführt wurde [13].

Das Modell von Lindemann beschreibt zwar qualitativ die Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante richtig, jedoch verläuft der Fall-Off-Bereich in Wirklichkeit flacher, als von dem Lindemann-Modell vorausgesagt. Eine erste Verbesserung des Modells geht auf Hinshelwood zurück, der eine Energieabhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit  $k_2$  und der Aktivierungsgeschwindigkeit  $k_1$  einführte [14].

So wie im Fall der unimolekularen Zerfallsreaktion  $R_{3,1}$  zunächst eine Aktivierung im Sinne von  $R_{3,2}$  stattfindet, bildet sich im Falle der Umkehrreaktion, der Rekombination zweier Fragmente, zunächst ein angeregter Additions-Komplex



dessen überschüssige Energie aus der Bindungsbildung abgeführt werden muss:



Andernfalls zerfällt der zunächst gebildete Additions-Komplex wieder:



Wendet man hierauf wiederum das Bodensteinsche Quasistationaritätsprinzip an, so erhält man als differenzielles Zeitgesetz für die Edukte

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = -\frac{k_1 k_2 [M]}{k_{-1} + k_2 [M]} [B][C] = -k_{bi} [B][C] \quad (3.20)$$

Handelt es sich bei den Edukten B und C um Atome, so wird das zunächst gebildete aber noch angeregte Molekül  $A^*$  sehr schnell wieder zerfallen, wenn es nicht durch Stöße stabilisiert wird. Eine Umverteilung der Energie in andere Schwingungsmoden ist in zweiatomigen Molekülen, die nur eine Mode aufweisen, ebenfalls nicht möglich. Die Geschwindigkeitskonstante für den Zerfall von  $A^*$  wird also sehr groß sein und es folgt wegen  $k_{-1} \gg k_2[M]$ :

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = -\frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [B][C][M] = -k_{bi} [B][C][M] \quad (3.21)$$

Die Rekombination von Atomen ist also ein seltener Fall einer Elementarreaktion, bei der tatsächlich eine Reaktionsordnung von drei vorliegt.

In anderen Fällen ist der Mechanismus nach den Reaktionen  $R_{3.5}$  bis  $R_{3.7}$  zu stark vereinfachend. So sind im Falle bimolekularer Reaktionen von Molekülen im Allgemeinen auch andere Zerfallskanäle des Additions-Komplexes möglich, was zu sehr unterschiedlichen und komplizierten Druck- und Temperaturabhängigkeiten führen kann. Eine eingehende Analyse der Kinetik solcher komplexbildender bimolekularer Reaktionen erfordert die genaue Kenntnis der entsprechenden Potentialfläche, der Zustandsdichten sowie der spezifischen Geschwindigkeitskonstanten. Für die detaillierte theoretische Behandlung solcher komplexbildenden Reaktionen, die nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit war, sei an dieser Stelle auf die einschlägige Literatur verwiesen [15].

### 3.3. Detailliertes Gleichgewicht

Triebkraft aller chemischen Reaktionen ist stets die Abnahme der freien Enthalpie  $G$ . Nach van't Hoff besteht unter Voraussetzung idealen Verhaltens zwischen der freien Standard-Reaktionsenthalpie  $\Delta G^\circ$  und der Gleichgewichtskonstante  $K_p$  bei einer gegebenen Temperatur  $T$  folgender Zusammenhang:

$$K_p = \frac{\prod_{n=1}^{N_p} p_n^{\nu_{P,n}}}{\prod_{m=1}^{N_E} p_m^{|\nu_{E,m}|}} = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right), \quad (3.22)$$

mit den Partialdrücken der Produkte  $p_n$  und den Partialdrücken der Edukte  $p_m$ .

Andererseits ist die Gleichgewichtskonstante  $K_c$  gegeben durch den Quotienten aus der Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion  $k_{\rightarrow}$  durch die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion  $k_{\leftarrow}$ :

$$K_c = \frac{\prod_{n=1}^{N_p} c_n^{\nu_{P,n}}}{\prod_{m=1}^{N_E} c_m^{|\nu_{E,m}|}} = \frac{k_{\rightarrow}}{k_{\leftarrow}} \quad (3.23)$$

Mit dem Zusammenhang zwischen den Gleichgewichtskonstanten  $K_p$  und  $K_c$

$$K_c = K_p (RT)^{-(\sum \nu_P - \sum |\nu_E|)} \quad (3.24)$$

lässt sich daher bei Kenntnis der thermodynamischen Daten der an der Reaktion beteiligten Spezies die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion berechnen, wenn die Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion bekannt ist:

$$k_{\leftarrow} = (RT)^{(\sum \nu_P - \sum |\nu_E|)} \exp\left(\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) \cdot k_{\rightarrow} \quad (3.25)$$

### 3.4. Kinetische Modellierung komplexer Reaktionssysteme

Unter kinetischer Modellierung versteht man im Allgemeinen die Berechnung von Konzentrations-Zeit-Verläufen, wie sie sich nach den Grundlagen der Formalkinetik ergeben. Im Allgemeinen hat man es nicht mit einer einzelnen isolierten Reaktion zu tun, sondern mit einer Vielzahl ( $N_R$ ) gekoppelter Reaktionen, die gleichzeitig ablaufen und jeweils die Konzentrationen der beteiligten Spezies beeinflussen:

$$\frac{dc_i}{dt} = \sum_{r=1}^{N_R} \left( \nu_{r,i} k_r \prod_{m=1}^{N_E} c_{r,m}^{|v_{r,E,m}|} \right) \quad (3.26)$$

Eine solche Kombination verschiedener Reaktionen wird Reaktionsmechanismus genannt und die Zeitgesetze stellen im mathematischen Sinne ein gekoppeltes nichtlineares Differenzialgleichungssystem dar. In der Regel möchte man aus der Kenntnis der Anfangskonzentrationen  $c_{i,0}$  auf die Konzentrationen  $c_i$  zu einem späteren Zeitpunkt schließen und hat es daher typischerweise mit einem so genannten Anfangswertproblem zu tun. Für den Fall, dass nur Reaktionen 1. Ordnung auftreten lassen sich die Konzentrations-Zeit-Verläufe exakt analytisch berechnen. Je nach Problemstellung bieten sich hierfür verschiedene Lösungsansätze an, für die an dieser Stelle auf die einschlägigen Lehrbücher verwiesen sei [21]. Mit zunehmender Komplexität der Reaktionsmechanismen stößt man hierbei jedoch sehr schnell an die Grenzen dessen, was analytisch noch lösbar ist. Einziger Ausweg ist dann die numerische Approximation des Problems, die für eine bestimmte Zahl diskreter Punkte näherungsweise Lösungen für das Problem liefert. Neben der Vorgehensweise zur Berechnung der unbekannt Konzentrationen zu bestimmten Zeitpunkten  $t \neq t_0$  benötigt man also auch Kriterien für die Wahl der Diskretisierung, also die Größe der Intervalleinteilungen, die der Berechnung zugrunde liegt. Auf die grundlegenden Probleme bei der numerischen Integration der Differenzialgleichungssysteme in der Reaktionskinetik soll im Folgenden in Anlehnung an [22] kurz eingegangen werden.

Ausgangspunkt für die numerischen Methoden zur Lösung von Anfangswertproblemen ist das Richtungsfeld, das durch die zu lösende Differenzialgleichung vorgegeben wird. Wie an Gleichung 3.26 zu sehen, lässt sich bei Kenntnis der Konzentrationen zu einem bestimmten Zeitpunkt die Richtung der Konzentrationsänderung mit der Zeit berechnen. Wählt man also eine ausreichend kleine Schrittweite  $h$ , so können die Konzentrationen zum Zeitpunkt  $t_1 = t_0 + h$  in guter Näherung berechnet werden:

$$c_i(t_1 = t_0 + h) \approx c_i(t_0) + h \cdot \frac{dc_i(t_0)}{dt} \quad (3.27)$$

Auf Grundlage der so erhaltenen Konzentrationen zum Zeitpunkt  $t_1$  lassen sich wiederum in einem weiteren Schritt die Konzentrationen zu einem späteren Zeitpunkt  $t_2 = t_1 + h$  berechnen und so weiter. Dies ist das so genannte explizite Euler-Verfahren. „Explizit“, weil sich der neue gesuchte Wert  $c(t_1)$  direkt nach Gleichung 3.27 aus dem vorhergehenden Wert  $c(t_0)$  berechnen lässt.

Es ist jedoch leicht einzusehen, dass dieses Verfahren nur dann funktionieren kann, wenn die Schrittweite  $h$  in einer für das betrachtete Problem angemessenen Größenordnung liegt. Im Falle der einfachen linearen Differenzialgleichung erster Ordnung für den unimolekularen Zerfall

$$\frac{dc(t)}{dt} = -kc(t), \quad (3.28)$$

erhält man als Iterationsformel nach dem expliziten Euler-Verfahren

$$c(t_{n+1}) = c(t_n) + h \frac{dc(t_n)}{dt} = (1 - hk) \cdot c(t_n). \quad (3.29)$$

Damit ist ersichtlich, dass das Verfahren mit  $h > 1/k$  beginnt zu oszillieren und mit  $h > 2/k$  sogar vollständig instabil wird und für  $n \rightarrow \infty$  der physikalisch unsinnige Grenzwert  $|c_{t \rightarrow \infty}| \rightarrow \infty$  erhalten wird.

Man ist also gezwungen, Schrittweiten  $h \ll 1/k$  zu wählen, um akzeptable Lösungen zu erhalten. Was im Fall einer einzelnen Differenzialgleichung noch kein sehr großes Problem darstellt, kann im Falle gekoppelter Differenzialgleichungen, wie man sie



beispielsweise für Folgereaktionen findet, zu einem großen Problem werden. Betrachtet man etwa den Fall zweier aufeinander folgender unimolekularer Reaktionen



so erhält man gemäß Gleichung 3.26 das zu lösende Differenzialgleichungssystem:

$$\mathbf{c}' = -\mathbf{K} \cdot \mathbf{c} \quad (3.30)$$

Hierin ist  $\mathbf{c}'$  der Gradientenvektor und  $\mathbf{c}$  der Vektor der Konzentrationen  $c_i$  und  $\mathbf{K}$  die Matrix mit den Geschwindigkeitskonstanten. Nach dem expliziten Euler-Verfahren ergibt sich

$$\mathbf{c}_{n+1} = (1 - h\mathbf{K}) \cdot \mathbf{c}_n \quad (3.31)$$

Das Konvergenzverhalten wird nun durch den größten Eigenvektor  $\lambda_{\max}$  der Matrix  $(1-h\mathbf{K})$  bestimmt. Man findet jedoch häufiger in der chemischen Kinetik, dass sich die Geschwindigkeitskonstanten um mehrere Größenordnungen unterscheiden. So kann die Kinetik des in  $R_{3.8}$  beschriebenen Reaktionssystems durch eine sehr langsame Reaktion von A nach B bestimmt sein. Daher müsste man für eine stabile Lösung nach dem expliziten Eulerverfahren wegen einer deutlich größeren Geschwindigkeitskonstanten der Folgereaktion eine sehr kleine Schrittweite  $h \ll \lambda_{\max}^{-1}$  wählen, möchte man eine akzeptable Lösung erhalten. Man nennt solche Differenzialgleichungssysteme mit folglich sehr unterschiedlichen Eigenwerten auch „steif“.

Eine Möglichkeit, dieses Problem zu umgehen, ist das so genannte implizite Euler-Verfahren, bei dem der Differenzenquotient an der Stelle des neuen, erst zu berechnenden Punktes gebildet wird:

$$\mathbf{c}_{n+1} = \mathbf{c}_n + h \cdot \mathbf{c}'_{n+1} \quad (3.32)$$

was im Falle linearer Differenzialgleichungen in eine explizite Form gebracht werden kann:

$$\mathbf{c}_{n+1} = (1 + h\mathbf{K})^{-1} \cdot \mathbf{c}_n \quad (3.33)$$

Weil  $\mathbf{K}$  positiv definit ist, sind alle Eigenwerte von  $(1+h\mathbf{K})^{-1}$  positiv und kleiner als 1 und als Konsequenz daraus ist das implizite Euler-Verfahren für alle Schrittweiten  $h$  stabil. In Abbildung 3.2 sind die Ergebnisse nach dem expliziten und dem impliziten Euler-Verfahren am Beispiel der Folgereaktion  $R_{3,8}$  gegenübergestellt. Bei gleicher Schrittweite werden mit dem impliziten Euler-Verfahren deutlich bessere Ergebnisse erhalten, die der exakten Lösung trotz relativ großer Schrittweite sehr nahe kommen, während die Ergebnisse nach dem expliziten Euler-Verfahren besonders bei den Konzentrationen des Zwischenprodukts B und des Produkts C bereits stark oszillieren und den exakten Verlauf nur erahnen lassen. Bei größeren Schrittweiten divergiert das Verfahren sehr schnell vollständig.

Nun sind die Differenzialgleichungen in der chemischen Kinetik im Allgemeinen nicht linear

$$\mathbf{c}' = \mathbf{f}(\mathbf{c}) \quad (3.34)$$

und Gleichung 3.32 wird sich nicht immer in die explizite Form gemäß Gleichung 3.33 umstellen lassen:

$$\mathbf{c}_{n+1} = \mathbf{c}_n + h \cdot \mathbf{f}(\mathbf{c}_{n+1}) \quad (3.35)$$

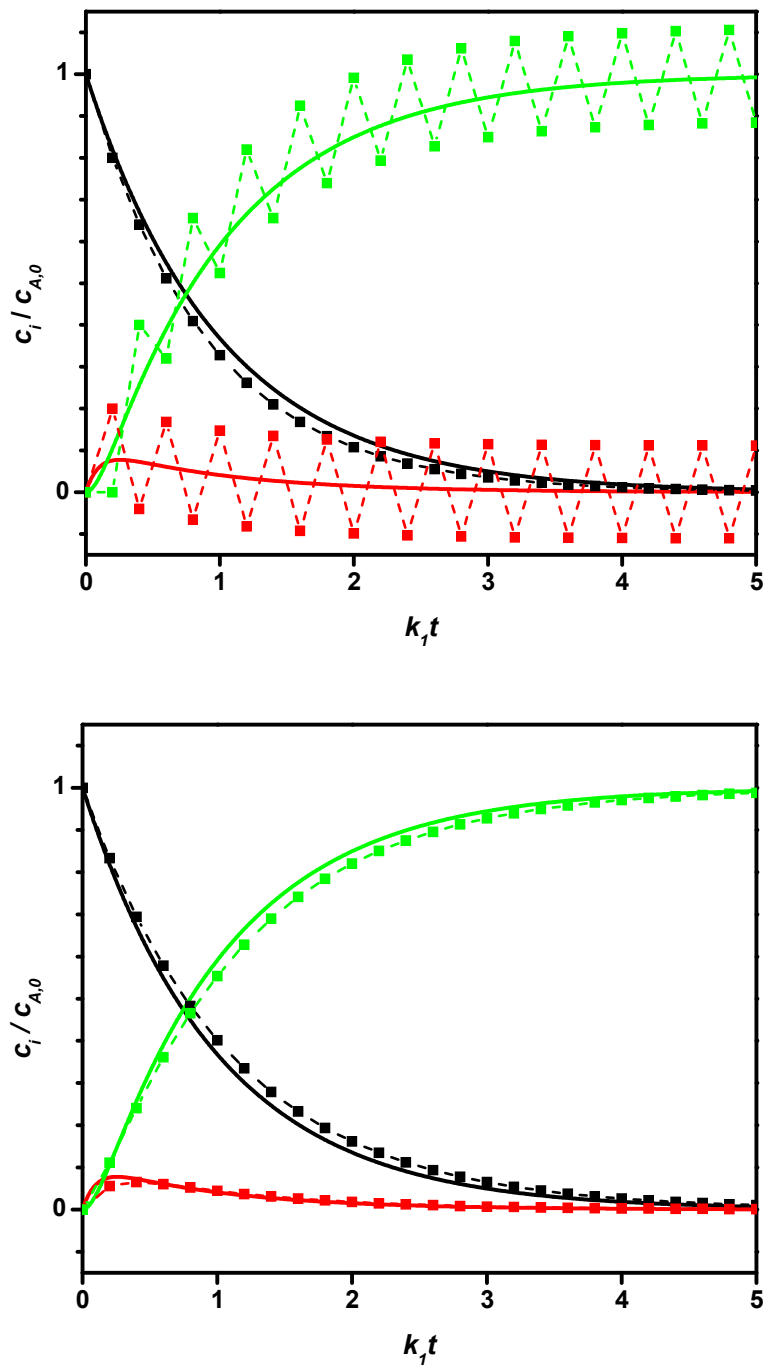
Für hinreichend kleine Schrittweiten  $h$  sollte jedoch die Taylor-Entwicklung der Funktion  $\mathbf{f}$  um die Stelle  $\mathbf{c}_n$  eine gute Näherung für den benötigten Wert  $\mathbf{f}(\mathbf{c}_{n+1})$  sein:

$$\mathbf{c}_{n+1} = \mathbf{c}_n + h \cdot \left[ \mathbf{f}(\mathbf{c}_n) + \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{c}} \Big|_{\mathbf{c}_n} \cdot (\mathbf{c}_{n+1} - \mathbf{c}_n) \right] \quad (3.36)$$

Die explizite Form entsprechend Gleichung 3.33 ergibt sich dann zu

$$\mathbf{c}_{n+1} = \mathbf{c}_n + h \cdot \left[ 1 - h \cdot \frac{\partial \mathbf{f}(\mathbf{c}_n)}{\partial \mathbf{c}} \right]^{-1} \cdot \mathbf{f}(\mathbf{c}_n) \quad (3.37)$$

Das auf diese Weise durch lineare Approximation der Differenzialgleichungen höherer Ordnung erhaltene Verfahren wird semi-implizites Euler-Verfahren genannt.



**Abbildung 3.2:** Approximation der Konzentrations-Zeit-Profile für das Reaktionssystem  $R_{3,8}$  mit dem expliziten Euler-Verfahren (oben) und dem impliziten Euler-Verfahren (unten) – jeweils mit der Schrittweite  $hk_1 = 0,2$  und  $k_2 = 10 \cdot k_1$ . Edukt A: schwarz, Zwischenprodukt B: rot und Produkt C: grün. Die durchgezogenen Kurvenverläufe stellen die exakte Lösung dar.

Das hier zur Veranschaulichung der Vorgehensweise bei der numerischen Integration von Differenzialgleichungen aus der Reaktionskinetik vorgestellte Euler-Verfahren hat jedoch den Nachteil, dass es ein Verfahren erster Ordnung ist, da die gesuchten Funktionen lediglich durch den Differenzenquotienten gemäß Gleichung 3.27 extrapoliert werden. Demgegenüber nutzen mehrstufige Verfahren, wie beispielsweise verschiedene Runge-Kutta-Verfahren, eine bestimmte Anzahl von Zwischenschritten und erreichen hierdurch eine höhere Genauigkeit. Auch die Nutzung bereits berechneter Punkte aus vorhergehenden Rechenschritten kann zur Verbesserung der Ergebnisse beitragen, worauf die so genannten Mehrschritt-Verfahren beruhen. Für eine eingehende Diskussion solcher mehrstufiger oder mehrschrittiger Verfahren sei an dieser Stelle jedoch auf die entsprechende Literatur verwiesen [23-25].

In jedem Falle lässt sich die Effizienz solcher Integrationsverfahren durch eine geeignete Schrittweitensteuerung wesentlich verbessern. So ist man an Stellen mit größeren Änderungen in den Konzentrations-Zeit-Profilen auf kleinere Schrittweiten angewiesen, um die Profile gut zu beschreiben, während man an Stellen mit sehr kleinen Änderungen zu größeren Schrittweiten übergehen kann, ohne dabei zu große Fehler zu erhalten. Für eine Abschätzung des Fehlers können beispielsweise die Schrittweite bei gleichem Verfahren variiert und die erhaltenen Ergebnisse verglichen werden oder man vergleicht bei gleicher Schrittweite das erhaltene Ergebnis mit dem eines zweiten Verfahrens von niedrigerer Ordnung. Aus empirisch gefundenen Zusammenhängen lässt sich auf diese Weise der Fehler des erhaltenen Ergebnisses abschätzen. Dieser sollte letztlich innerhalb der vom Benutzer vorgegebenen Fehlertoleranz liegen.

In der vorliegenden Arbeit wurde für die Modellierung der Konzentrations-Zeit-Verläufe das Programm *HomRea* [26] verwendet, das zur Lösung der Differenzialgleichungssysteme die Algorithmen *DASSL* [27] oder *LIMEX* [28] verwendet. Dem Programm *HomRea* werden die Anfangsbedingungen, die Arrhenius-Ausdrücke der Geschwindigkeitskonstanten und weitere Rechenoptionen mittels der von T. Bentz in *LabVIEW* [29] geschriebenen Bedienoberfläche *VisHom* [30] in Form von Textdateien übergeben. Als Randbedingungen für die Rechnungen kann

entschieden werden zwischen isochor und isobar einerseits und zwischen adiabatish und isotherm andererseits. Prinzipiell sind auch zeitliche Druck-, Volumen- oder Temperatur-Profile möglich, die jedoch über bestimmte Zeitintervalle angegeben werden müssen und sich daher speziell für Stoßwellenexperimente eignen, bei denen schlagartige Zustandsänderungen auftreten. Auch die Berechnung von Rückreaktionen über das detaillierte Gleichgewicht ist mit dem Programm *HomRea* möglich, wofür die thermodynamischen Daten der an der Reaktion beteiligten Spezies im *ChemKin*-Format [31] benötigt werden.



## 4. Die Bildungskinetik von CN in Gasentladungen

Bei Standardbedingungen sind Gase im Allgemeinen schlechte elektrische Leiter, was auf die Ladungsneutralität der Gasteilchen zurückzuführen ist. Durch Zufuhr von Energie lässt sich jedoch diese Ladungsneutralität aufheben - die Gasteilchen werden ionisiert und es entsteht ein so genanntes Plasma. Dabei ist es grundsätzlich unerheblich, auf welche Art und Weise die Energie dem Gas zugeführt wird. In elektrischen Entladungen geschieht dies durch Stöße mit Elektronen, die bei sehr hohen Feldstärken aus der Kathode frei werden. Demgegenüber werden in Mikrowellenentladungen Elektronen durch Wechselwirkung der elektromagnetischen Strahlung mit den Teilchen freigesetzt. Die Elektronenstöße regen die Gasteilchen an und es kommt zur Ionisation, wodurch Ladungsträger zur Verfügung gestellt werden und das Gas elektrisch leitfähig wird.

Andererseits können die angeregten Gasteilchen aber auch spontan Energie in Form von Licht wieder abgeben. Eine sehr intensive Emissionsbande, die häufig bei elektrischen Entladungen in kohlenstoff- und stickstoffhaltigen Gasgemischen beobachtet wird, weist der Übergang von CN-Radikalen vom elektronisch angeregten Zustand  $B^2\Sigma^+$  in den elektronischen Grundzustand  $X^2\Sigma^+$  auf. Besonders die 0-0 Bande zwischen den jeweiligen Schwingungsgrundzuständen ( $\Delta v = 0$ ), deren Bandenkopf bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 388 \text{ nm}$  liegt, ist sehr intensiv und dominiert meist das Emissionsspektrum solcher Entladungen.

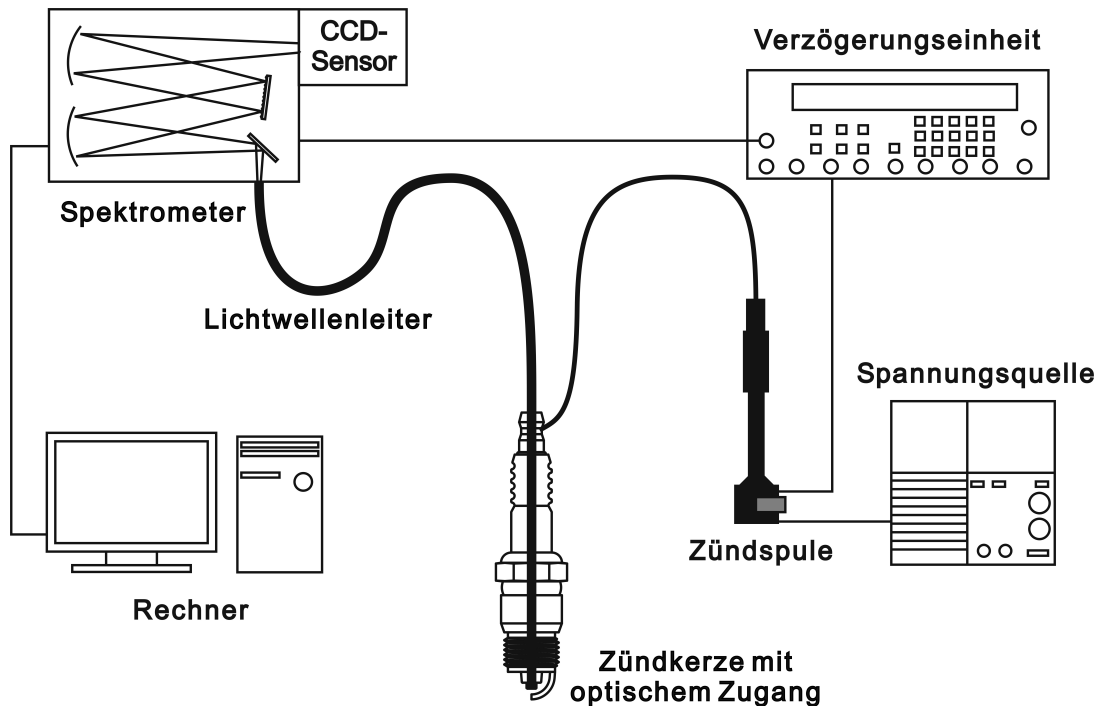
Eine technisch relevante elektrische Entladung, bei der man diese Emissionsbande des CN beobachtet, ist der Funke an der Zündkerze in Verbrennungsmotoren. Durch die Anwesenheit des Brennstoffs und der stickstoffreichen Luft kommt es in dem Zündfunken zur Bildung von CN-Radikalen, deren Lichtemission beobachtet werden kann. Bei genauer Kenntnis der physikalisch-chemischen Prozesse, die zur Bildung von CN und dessen Emission führen, sollten sich daraus Rückschlüsse auf das lokale Brennstoff-Luft-Verhältnis am Ort der Zündung ziehen lassen. Bei direkt einspritzenden Motoren, von denen man sich durch mageren Schichtbetrieb Effizienzsteigerungen

verspricht, wäre dies eine geeignete Analysetechnik zur Feinregulierung des Betriebs. Fehlzündungen durch zu magere Brennstoff-Luft-Verhältnisse an der Zündkerze könnte hiermit beispielsweise entgegengewirkt werden. Jedoch fehlt für ein grundlegendes Verständnis des Zusammenhangs der CN-Emission mit dem Brennstoff-Luft-Verhältnis die genaue Kenntnis der physikalisch-chemischen Hintergründe. Im Folgenden wird daher die Technik der so genannten Zündfunken-Emissions-Spektroskopie vorgestellt und hinsichtlich offener physikalisch-chemischer Fragestellungen diskutiert.

### **4.1. Zündfunken-Emissions-Spektroskopie (ZES)**

Vorraussetzung für den kontinuierlichen Betrieb von Kolbenmaschinen ist die zuverlässige Bildung eines zündfähigen Gemisches in der Brennkammer, dem Zylinder. Lange Zeit erfolgte diese Gemischbildung vor der Zuführung des Gemischs in den Motor. Dafür wurde der Brennstoff in der Drosselung der Luftansaugung fein zerstäubt und die turbulente Strömung sorgte für die Bildung eines homogenen Brennstoff-Luft-Gemischs. Ein großer Nachteil bei dieser Art der Gemischbildung ist jedoch der Energieverlust durch die Drosselung der Luftzufuhr. Um diesen Energieverlust zu umgehen, ist man daher bestrebt, die Drosselung in der Luftzufuhr zu vermeiden und die Gemischbildung in den Zylinder zu verlagern. Weil der Brennstoff dann direkt in den Zylinder eingebracht wird, spricht man von Direkteinspritzung. Ein Problem bei der Direkteinspritzung des Brennstoffs ist jedoch die Schaffung geeigneter Bedingungen für eine saubere Verbrennung im Brennraum. Insbesondere ist ein zündfähiges Gemisch an der Zündkerze die Voraussetzung, um durch einen Funken die Verbrennung in Gang zu bringen. Die Praxis zeigt jedoch, dass die Strömungsverhältnisse bei der Ansaugung der Luft in den Kolben sehr kompliziert sind und starken Schwankungen von Zyklus zu Zyklus unterworfen sind. Die Folge sind Fehlzündungen, die es zu vermeiden gilt.





**Abbildung 4.1:** Schematischer Aufbau für die ZES. Entnommen aus [32].

Gesucht wird daher eine Analysetechnik, die es ermöglicht, die Zusammensetzung des Brennstoff-Luft-Gemisches unmittelbar am Ort der Zündung (also der Zündkerze) während des Betriebs zu verfolgen, um gegebenenfalls durch Einfluss auf Betriebsparameter eine Regulierung und damit eine Optimierung der Bildung eines zündfähigen Gemisches zu erreichen. Eine Messtechnik, die dies ermöglichen soll ist die so genannte Zündfunken-Emissions-Spektroskopie (ZES), bei der das vom Funken emittierte Licht detektiert und analysiert wird. Ein beispielhafter Aufbau für die Zündfunken-Emissions-Spektroskopie ist schematisch in Abbildung 4.1 dargestellt.

Die vom Zündfunken emittierte Strahlung wird über einen optischen Leiter in der Zündkerze abgeführt und nach spektraler Zerlegung in ein elektronisches Signal umgewandelt. Unter Laborbedingungen kann die spektrale Zerlegung mittels eines Monochromators erfolgen, was auch die Aufnahme ganzer Spektren ermöglicht. Für eine technische Umsetzung in einem Fahrzeug würden sich hierfür eher optische Filter anbieten, die deutlich kompakter und auch günstiger sind. Die Umwandlung in ein

elektronisches Signal erfolgt am einfachsten mittels eines CCD-Sensors, der bei der Verwendung eines Monochromators bei geeigneter Auslegung des Sensors auch die Erfassung des zeitlichen Verlaufs von Spektren ermöglicht. Das Zeitfenster für die Aufnahme des Signals wird durch eine Verzögerungseinheit (engl.: delay generator) vorgegeben, die durch den Durchbruch des Zündfunken getriggert wird. Die weitere Signalverarbeitung erfolgt im Falle von Laborversuchen an einem Computer und würde bei Einsatz in einem Fahrzeug durch die Bordelektronik übernommen.

Der zeitliche Verlauf der vom Zündfunken emittierten Spektren wurde durch Merer et al. beschrieben [6] und ist qualitativ in Abbildung 4.2 wiedergegeben. In den ersten 10 ns während des Funkendurchbruchs beobachtet man zunächst noch die Emissionen angeregter Brennstoff- und Luftmoleküle. Zu Beginn der darauf folgenden Bogenentladung deutet die Emission von angeregten und ionisierten Atomen auf eine weitgehende Dissoziation der anfänglich noch im Funken vorliegenden Moleküle hin. Bereits nach etwa 5  $\mu\text{s}$  dominieren die Banden der stickstoffhaltigen, zweiatomigen Moleküle CN, NO und NH das Emissionsspektrum des Funkens. In der auf die Bogenentladung folgenden Glimmentladung kühlt das Plasma sehr schnell ab und es treten nach etwa 10 bis 20  $\mu\text{s}$  zudem die für Flammen typischen Banden von OH- und CH-Radikalen auf. Nach Fansler et al. steht die Intensität der Emission von CN-Radikalen bei  $\lambda = 388 \text{ nm}$  in der Frühphase der Glimmentladung in Beziehung mit der Dichte der Kohlenstoff Atome im Zündfunken [33]. Typische Zeitfenster zu diesem Zweck werden mit 100-150  $\mu\text{s}$  mit einer Verzögerung von 30-100  $\mu\text{s}$  nach dem Funkendurchbruch angegeben [34]. Ein so erhaltenes Spektrum ist in Abbildung 4.3 gezeigt.

Deutlich zu erkennen ist die sehr intensive Bande der CN-Radikale bei der Wellenlänge  $\lambda = 388 \text{ nm}$ , deren Intensität als Grundlage zur Bestimmung des Brennstoff-Luft-Verhältnisses nach der vorgeschlagenen Methode dient. Da jedoch die Intensität dieser Bande stark mit der in den Funken eingetragenen elektrischen Energie korreliert, werden auch die Spannungs- und Stromverläufe des Zündfunken erfasst.

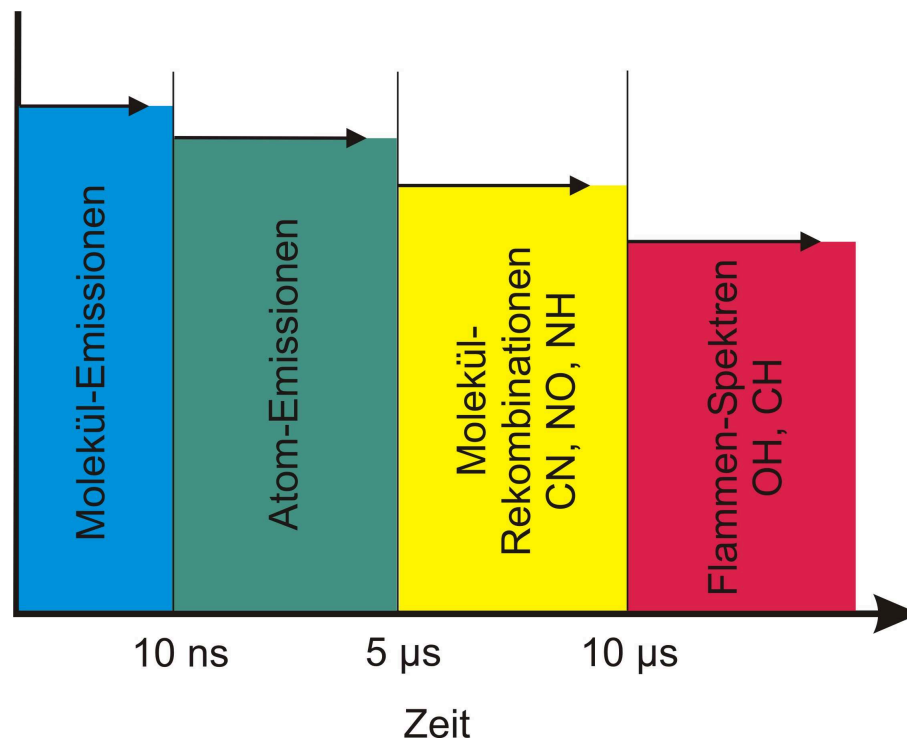


Abbildung 4.2: Zeitliche Abfolge der Emittierten Strahlung in einem Zündfunken nach Merer et al. [6].

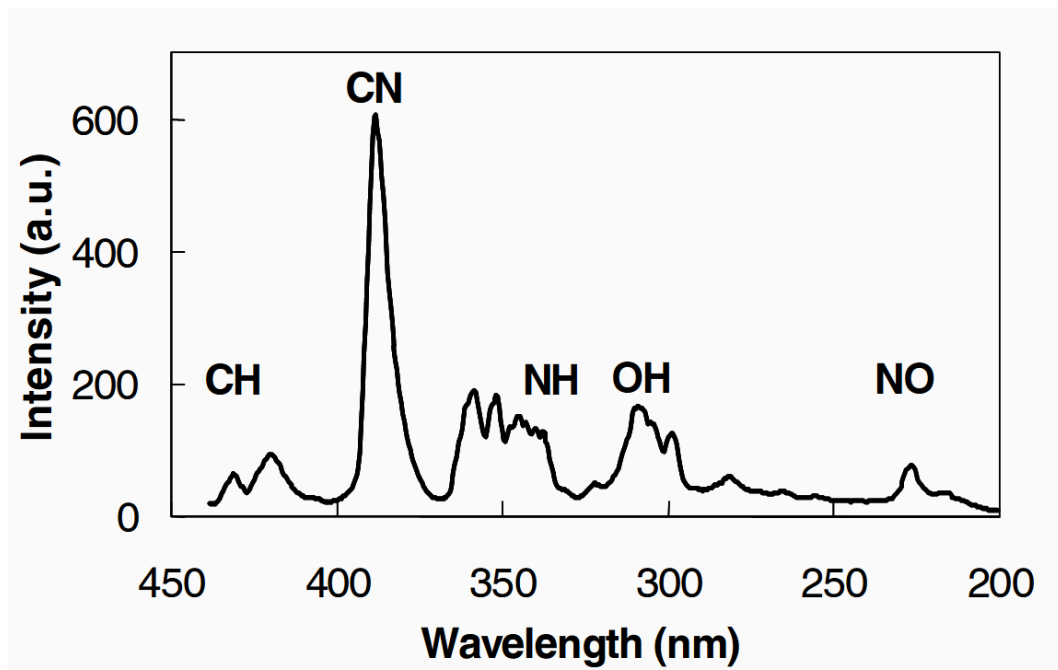
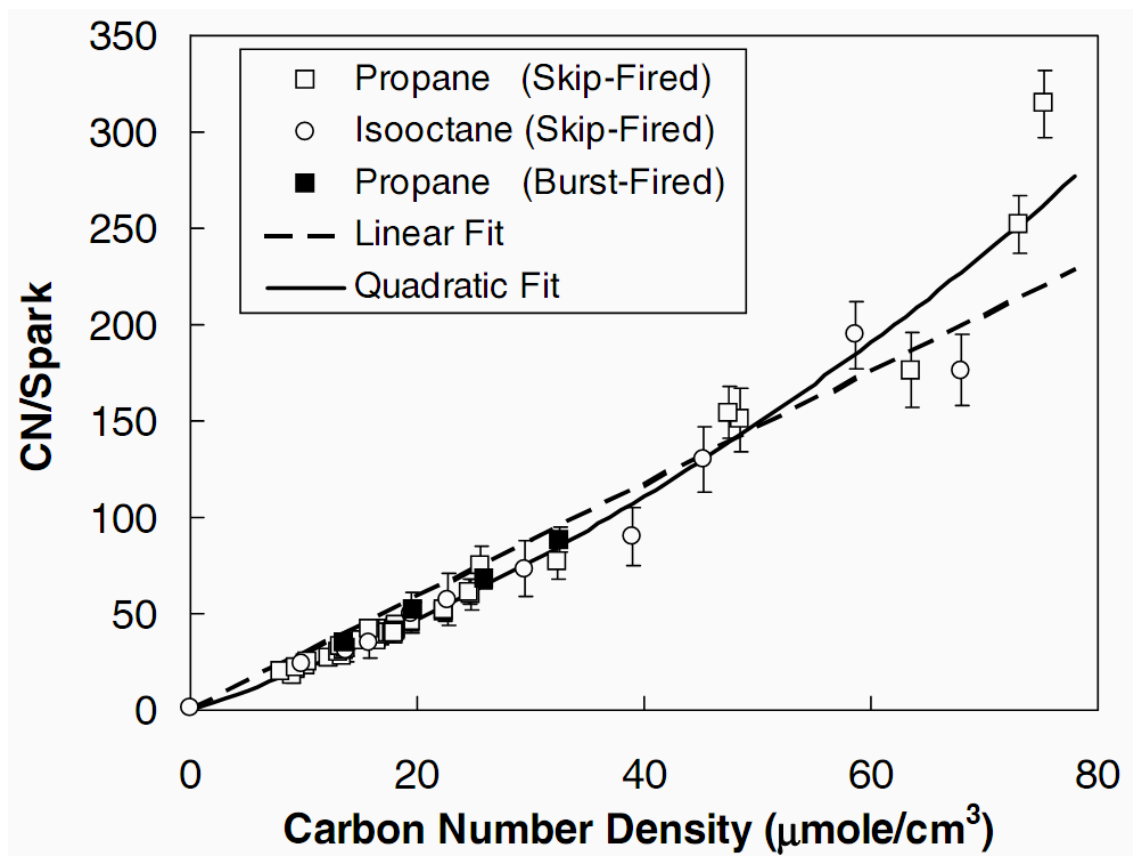


Abbildung 4.3: Typisches Zündfunken-Emissionsspektrum nach Fansler et al. [34].

#### 4. Die Bildungskinetik von CN in Gasentladungen

Um quantitative Aussagen über das Brennstoff-Luft-Verhältnis zu bekommen, führten Fansler et al. eine Kalibrierung der auf die Energie normierten Intensität der CN-Bande bezüglich der Kohlenstoffatomdichte verschiedener Brennstoff-Luft-Gemische durch [33, 34]. Hierfür wurden Propan und Isooctan als Brennstoff bei verschiedenen Betriebsmodi des Motors verwendet. Neben dem kontinuierlichen Betrieb des Motors, bei dem jeder Zyklus gezündet wurde (Burst-Fired) wurde auch der Betrieb mit nur einer Einspritzung und Zündung zu jedem zwölften Zyklus (Skip-Fired) untersucht, um mögliche Einflüsse von Abgasresten aus vorherigen Zyklen zu erfassen. Eine so erhaltene Kalibrierkurve ist in Abbildung 4.4 wiedergegeben.



**Abbildung 4.4:** Kalibrierkurve der normierten CN-Intensität als Funktion der Dichte von Kohlenstoffatomen im Zündfunken für Propan und Isooctan nach Fansler et al. [33].

Die für die Kalibrierung herangezogene Kohlenstoffatomdichte  $n_C$  berechnet sich nach Fansler et al. aus dem Brennstoff-Luft-Verhältnis  $\phi$  nach folgender Formel:

$$n_C = \left( \frac{\phi}{\phi + S} \right) \left( \frac{N_C}{M_F} \right) \rho_{ign}, \quad (4.1)$$

wobei  $S$  das stöchiometrische Luft-Brennstoff-Verhältnis,  $N_C$  die Anzahl der Kohlenstoffatome pro Brennstoffmolekül,  $M_F$  die molare Masse des Brennstoffs und  $\rho_{ign}$  die Dichte des Gases ist.

Die hier vorgestellten empirischen Befunde, die einen Rückschluss aus der auf die Energie normierten Intensität der CN-Bande bei  $\lambda = 388$  nm auf das lokale Brennstoff-Luft-Verhältnis an der Zündkerze erlauben, bedürfen weiterer Untersuchungen, die die allgemeine Anwendbarkeit der Methode sicherstellen. Ohne das Verständnis der physikalisch-chemischen Prozesse, die zu den empirisch gefundenen Zusammenhängen führen, bleibt eine zuverlässige und fehlerfreie Interpretation der gemessenen Lichtemissionen in Zündfunken fragwürdig. Derartige Untersuchungen mit der Zielsetzung einer Aufklärung etwa der Bildungskinetik von CN und konkurrierender Prozesse mit Hinblick auf die Zündfunken-Emissions-Spektroskopie existieren bislang nicht. Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher, die hier vorgestellte Zündfunken-Emissions-Spektroskopie auf mikroskopischer Ebene zu deuten und Modellvorstellungen zur Beschreibung der in Zündfunken beobachteten CN-Emission zu entwickeln. Des Weiteren sollte mit Mikrowellenentladungen unter kontrollierten Laborbedingungen untersucht werden, inwiefern sich die vorgestellte Methode verallgemeinern lässt und auch für andere ausgewählte Brennstoffe anwendbar ist.

## 4.2. Die Violette Bande des CN (B → X)

Die Emission der CN-Radikale bei  $\lambda = 388 \text{ nm}$  ist zurückzuführen auf einen Übergang vom elektronisch angeregten Zustand  $B^2\Sigma^+$  in den elektronischen Grundzustand  $X^2\Sigma^+$ . Dieser Übergang genügt den Auswahlregeln  $\Delta S = 0$  und  $\Sigma^+ \rightarrow \Sigma^+$  und erfolgt daher mit sehr hohen Intensitäten. In Abbildung 4.5 ist ein Ausschnitt aus dem Potentialdiagramm einiger Zustände des CN-Radikals gezeigt und der entsprechende Übergang exemplarisch durch einen violetten Pfeil angedeutet.

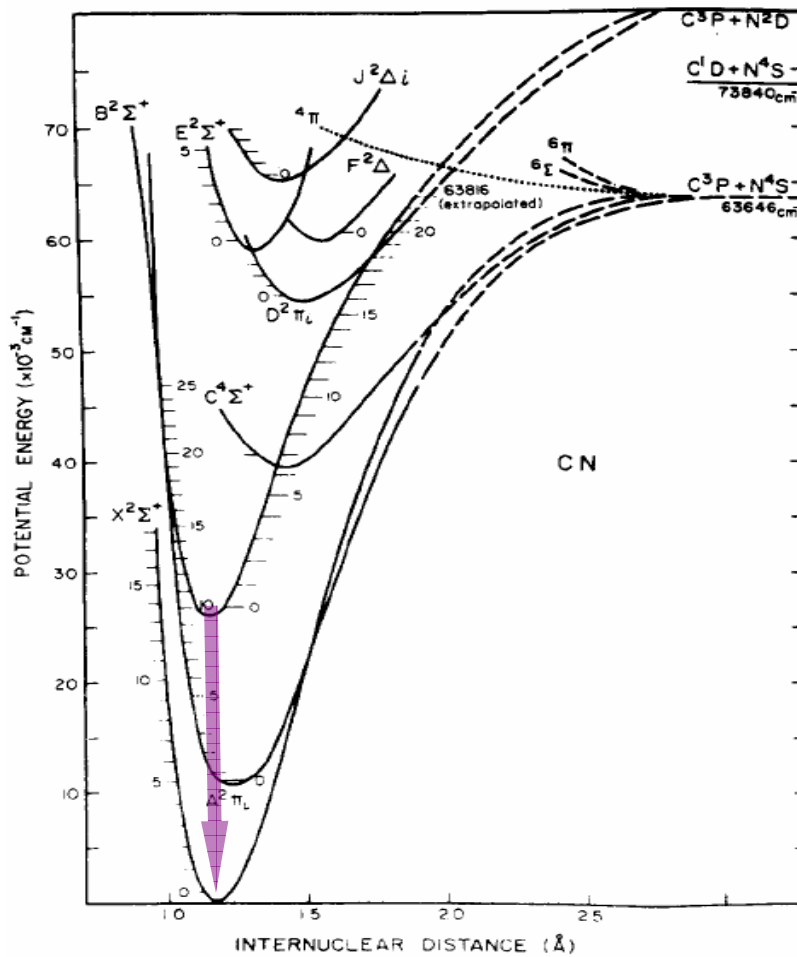


Abbildung 4.5: Potentialdiagramm der elektronischen Zustände des CN-Radikals. Entnommen aus [49].

Welche Schwingungsübergänge in welchem Maße zum elektronischen Übergang beitragen, wird durch die entsprechenden Franck-Condon-Faktoren bestimmt, die im Falle des B-X Übergangs im CN besonders für  $\Delta v = 0$  sehr groß ausfallen, weshalb die entsprechende Bande bei  $\lambda = 388$  nm die intensivste ist [35]. Die beiden Banden mit  $\Delta v = \pm 1$ , deren Bandenköpfe bei  $\lambda = 358$  nm beziehungsweise  $\lambda = 421$  nm liegen, sind bereits deutlich weniger intensiv. Knowles et al. [36] berechneten die Oszillatorenstärken und Einsteinkoeffizienten für den B-X Übergang, die in Tabelle 4.1 für  $\Delta v = 0$  exemplarisch wiedergegeben sind.

$v' = v''$	$f$	$A_{BX(v''v')} / \text{s}^{-1}$	Bandenursprung / nm
0	$3,45 \times 10^{-2}$	$1,53 \times 10^7$	387,7
1	$2,87 \times 10^{-2}$	$1,28 \times 10^7$	386,5
2	$2,41 \times 10^{-2}$	$1,08 \times 10^7$	385,5
3	$2,05 \times 10^{-2}$	$9,23 \times 10^6$	384,7
4	$1,75 \times 10^{-2}$	$7,93 \times 10^6$	384,2
5	$1,53 \times 10^{-2}$	$6,92 \times 10^6$	384,0

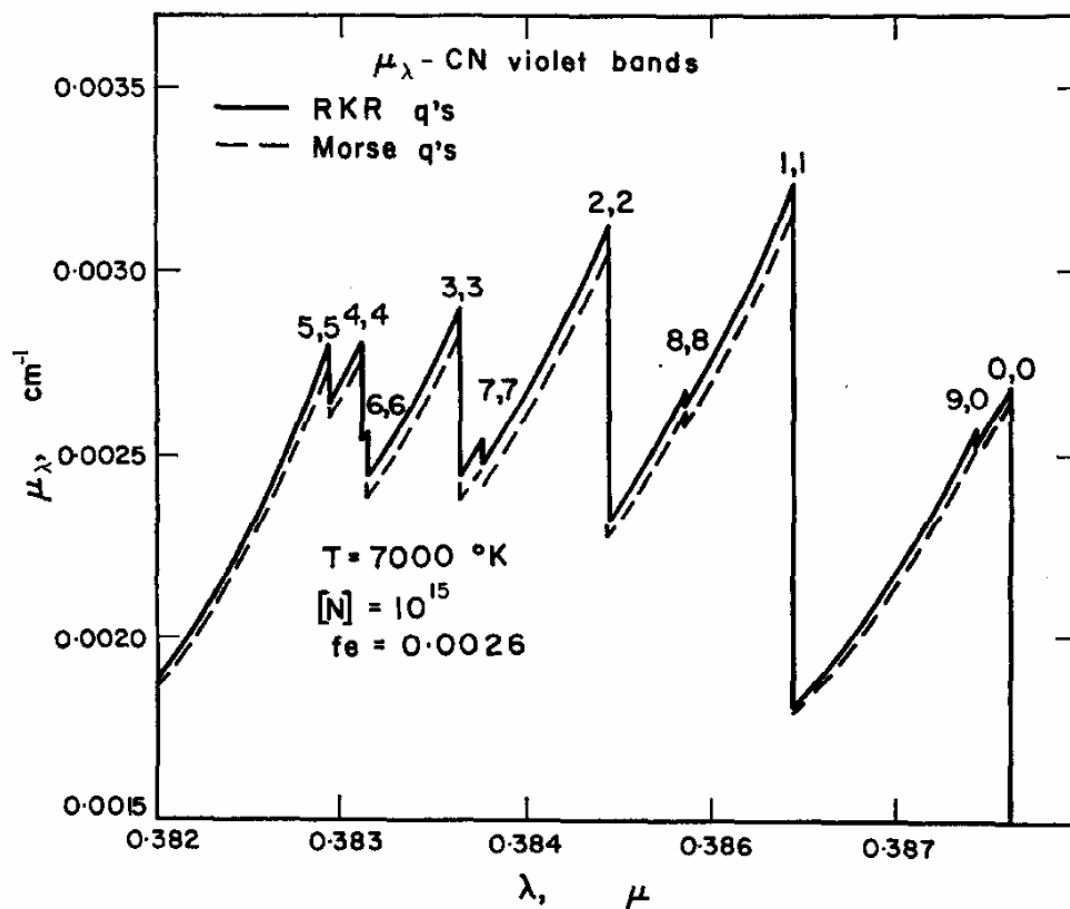
**Tabelle 4.1:** Oszillatorenstärken und Einsteinkoeffizienten für die B-X Bande im CN-Radikal mit  $\Delta v = 0$ . Entnommen aus [36].

Vernachlässigt man Quenchen durch Stöße mit anderen Teilchen, so lässt sich mit den Einsteinkoeffizienten der spontanen Emission auch die Lebensdauer des angeregten Zustands berechnen. Hierfür müssen allerdings auch die Übergänge zum Zustand  $A^2\Pi$  berücksichtigt werden, der ebenfalls energetisch tiefer liegt als der  $B^2\Sigma^+$  Zustand, wie aus Abbildung 4.5 ersichtlich ist. Knowles et al. geben die Lebensdauer des B,  $v' = 0$  Zustands mit 60,7 ns an, also auf einer um etwa drei Größenordnungen kleineren Zeitskala als das Zeitfenster bei der Zündfunken-Emissions-Spektroskopie.

Wie bereits in Abschnitt 3.1 erwähnt sind Oszillatorenstärken, Einsteinkoeffizienten und Absorptionskoeffizienten eng miteinander verknüpft. Spindler et al. berechneten die Absorptionskoeffizienten für den X-B Übergang im CN bei  $T = 7000$  K und einer

#### 4. Die Bildungskinetik von CN in Gasentladungen

Teilchenzahldichte von  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Zur Vereinfachung verwendeten sie eine Methode nach Keck et al. [37, 39] und Patch et al. [38], bei der eine zusammengefasste Oszillatorenstärke  $f_e$  für ein gesamtes Bandensystem eingesetzt wird. Im Wesentlichen bleiben hierbei die Merkmale der Absorptionskoeffizienten erhalten, weshalb die Methode für technische Anwendungen häufig zum Einsatz kommt. Mit einem berechneten Wert von  $f_e = 2,6 \times 10^{-3}$  erhielten Spindler et al. [35] die in Abbildung 4.6 wiedergegebenen Absorptionskoeffizienten.



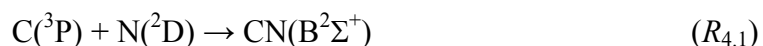
**Abbildung 4.6:** Absorptionskoeffizienten  $\mu = \varepsilon[N]$  für die CN-Bande. Berechnet für  $T = 7000 \text{ K}$  und eine Teilchenzahldichte von  $[N] = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  nach Spindler et al. [35]. Den beiden Kurvenverläufen wurden verschiedene Potentiale zur Berechnung der Franck-Condon-Faktoren zugrundegelegt: RKR- (Rydberg-Klein-Rees) und Morse-Potential. Die Schwingungsbänder sind mit den zugehörigen Schwingungsquantenzahlen  $v', v''$  gekennzeichnet.



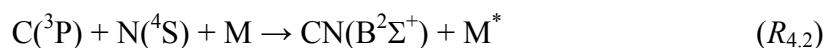
Bei einer Probendicke von 5 mm, die vom Zündfunken sicherlich nicht übertroffen wird, würde ein Absorptionskoeffizient von  $\mu \approx 3 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  bedeuten, dass Licht mit der entsprechenden Wellenlänge beim Durchlaufen dieser Strecke in seiner Intensität um 1,5 ‰ abgeschwächt wird. Bei der der Berechnung zugrunde liegenden Teilchenzahldichte und der Temperatur von  $T = 7000 \text{ K}$  wäre also die Eigenabsorption des emittierten Lichts des Zündfunkens in guter Näherung vernachlässigbar.

### 4.3. Bildungsprozesse von CN ( $B^2\Sigma^+$ )

Ausgehend von der Annahme, dass unmittelbar nach Durchbruch des Zündfunkens nur Atome und gegebenenfalls deren Ionen vorliegen, liegt der Verdacht nahe, dass die Energie für die emittierte Strahlung aus chemischen Reaktionen, wie beispielsweise der Rekombination von C-Atomen mit N-Atomen, also der Bildung von CN ( $B^2\Sigma^+$ ) aus den Atomen, stammt. Hierfür müssen die Edukte der Reaktion nicht nur ausreichend Energie mitbringen, um den angeregten Zustand  $B^2\Sigma^+$  überhaupt zu erreichen; die Reaktion muss darüber hinaus auch spinerlaubt und symmetrieerlaubt sein. Wie die einzelnen Spins in einer Reaktion miteinander koppeln können und sich so ein resultierender Gesamtspin ergibt, lässt sich durch die Clebsch-Gordan-Reihe eingrenzen [9]. Ob eine Reaktion darüber hinaus symmetrieerlaubt ist, ergibt sich aus der Betrachtung der an der Reaktion beteiligten Orbitale. Im Falle der Rekombination von C- und N-Atomen ist der  $B^2\Sigma^+$ -Zustand des CN über angeregte N-Atome im  $^2D$ -Zustand und nicht jedoch über N-Atome im Grundzustand ( $^4S$ ) erreichbar [40]:



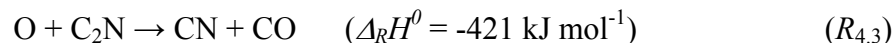
Ohne Stoßpartner, der die Bindungsenergie abführt, ist diese Reaktion aber sehr unwahrscheinlich. Andererseits wird durch die Beteiligung von Stoßpartnern der  $B^2\Sigma^+$ -Zustand prinzipiell auch aus den Atomen im Grundzustand zugänglich:



#### 4. Die Bildungskinetik von CN in Gasentladungen

---

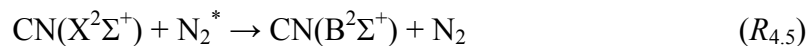
Aufgrund der hohen Energie von  $308 \text{ kJ mol}^{-1}$ , um die der Zustand  $B^2\Sigma^+$  im CN über dem (elektronischen) Grundzustand liegt, kommen nur wenige andere Reaktionen in Frage, die eine entsprechende Chemilumineszenz induzieren könnten. Eine Reaktion, die beispielsweise eine entsprechend hohe Reaktionswärme aufweist, wäre die C-Abstraktion durch O-Atome von  $C_2N$ :



Elektronisch angeregte Edukte können bereits zusätzliche Energie mitbringen, um die angeregten Zustände in den Produkten zugänglich zu machen, wie im Falle der Reaktion von angeregtem  $C_2(a^3\Pi)$  mit  $NO(X^2\Pi)$  [41-43]:

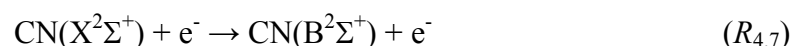
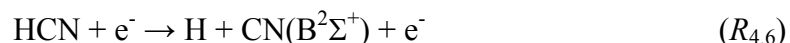


Auch bereits gebildetes CN im Grundzustand ( $X^2\Sigma^+$ ) könnte durch Stoß mit anderen angeregten Teilchen in den  $B^2\Sigma^+$ -Zustand gelangen. Denkbar wäre beispielsweise eine Reaktion mit elektronisch angeregtem Stickstoff [44, 45]:



Bei ausreichend hohen Temperaturen sollte schließlich der  $B^2\Sigma^+$ -Zustand im CN im thermischen Gleichgewicht, welches durch Stöße erreicht wird, zugänglich sein. Damit würde die B-X-Bande im CN bei  $\lambda = 388 \text{ nm}$  schlicht auf thermisches Leuchten zurückzuführen sein.

In Anbetracht der elektrischen Entladung im Zündfunken, dessen Strom vergleichsweise lange anhält [33], sollte zudem nicht außer Acht gelassen werden, dass Stöße mit Elektronen entweder chemilumineszente Reaktionen auslösen oder aber auch bereits vorhandenes  $CN(X^2\Sigma^+)$  direkt anregen können [46- 48]:



Hierbei wird kinetische Energie der Elektronen auf die Teilchen übertragen.

Die außerordentliche Vielfalt von möglichen Prozessen, die zur Bildung von  $\text{CN}(\text{B}^2\Sigma^+)$  führen können, macht es unmöglich, diese hier in aller Vollständigkeit zu diskutieren, weshalb an dieser Stelle auf die weiterführende Literatur, wie etwa den Übersichtsartikel von Gorbal et al. [49], verwiesen sei. Auch ist es im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, bestimmte Prozesse als Ursache für die CN-Emission bei  $\lambda = 388 \text{ nm}$  im Zündfunken eindeutig zu identifizieren. Um jedoch der Fragestellung nachzugehen, inwieweit Chemilumineszenz bei der CN-Emission im Zündfunken eine Rolle spielt, wird im Folgenden ein Reaktionsmechanismus unter vereinfachenden Annahmen entwickelt und die Bedeutung der Reaktionskinetik mit Hinblick auf die Zündfunken-Emissions-Spektroskopie diskutiert.

### 4.4. Kinetische Modellierung des Zündfunkens

Unabhängig davon, auf welche Weise die CN-Radikale in den angeregten Zustand gelangen, müssen zunächst überhaupt CN-Radikale aus dem anfangs vorliegenden Brennstoff-Luft-Gemisch durch chemische Reaktionen gebildet werden, um Strahlung emittieren zu können.

Die in Abschnitt 3.4 beschriebenen numerischen Methoden zur Lösung solcher Anfangswertprobleme sind ein geeignetes Werkzeug, um den zeitlichen Verlauf der Konzentrationen bestimmter Spezies bei chemischen Reaktionen voraus zu sagen. Neben der Ausgangssituation, die durch die anfängliche chemische Zusammensetzung und den thermischen Bedingungen gegeben ist, wird hierfür ein Reaktionsmechanismus benötigt, der beschreibt, welche Reaktionen wie schnell ablaufen. Voraussetzung für die Berechnung von Konzentrations-Zeit-Profilen ist also die Kenntnis der Geschwindigkeitskonstanten sämtlicher relevanter Reaktionen. Welche Reaktionen im betrachteten Problemfall berücksichtigt werden müssen und welche nicht, lässt sich a priori nicht beantworten. Bei der Entwicklung eines Reaktionsmechanismus ist daher die chemische Intuition wichtig. Durch Hinzufügen einzelner Elementarreaktionen, die anhand der

Ausgangssituation plausibel erscheinen, erhält das System nach und nach mehr Freiheitsgrade, um seine chemische Zusammensetzung gemäß den Gesetzmäßigkeiten der Reaktionskinetik zu ändern. Diese sinnvolle Erweiterung des Reaktionsmechanismus wird solange fortgeführt, bis die experimentellen Befunde hinreichend beschrieben werden. In vielen Fällen wird man hierbei nicht in der Lage sein, sämtliche denkbaren Reaktionen zu berücksichtigen. Auch die Frage, ob die (Gesamt-)Reaktionen in der Natur tatsächlich genau so ablaufen, wie nach dem Reaktionsmechanismus angenommen, lässt sich nicht zwangsläufig sicher beantworten. Dennoch dient die kinetische Modellierung auch der Verifizierung von Reaktionsmechanismen. Hierfür muss jedoch untersucht werden, welche der dem Modellmechanismus hinzugefügten Reaktionen letztlich auch ablaufen und welche nicht. Durch Entfernen irrelevanter Reaktionen kann der Modellmechanismus auf das Wesentliche reduziert werden. Methoden, die Aussagen über den Reaktionsweg und die Empfindlichkeit der berechneten Konzentrations-Zeit-Profile gegenüber Änderungen in den Geschwindigkeitskonstanten liefern, sind Fluss- und Sensitivitätsanalysen.

Im Falle der Entwicklung eines Reaktionsmechanismus, der die Chemie im Zündfunken beschreiben soll, hat man jedoch das Problem, dass man die tatsächlichen Konzentrations-Zeit-Profile mangels experimenteller Zugänglichkeit nicht kennt. Demnach ist man gezwungen, den Mechanismus sehr umfangreich zu erweitern, um der Realität möglichst gerecht zu werden. Dies ist aufgrund der außerordentlich großen Vielzahl denkbarer Spezies und Reaktionen zwischen ihnen ein schwieriges Unterfangen, weshalb sinnvolle Vereinfachungen und Einschränkungen unumgänglich sind. Erschwerend kommt im Falle eines Zündfunkens hinzu, dass nicht nur chemische Reaktionen in einer homogenen Umgebung stattfinden, sondern auch Stoff-, Wärme- und Ladungstransportprozesse eine Rolle spielen, die wiederum Einfluss auf die Chemie haben und umgekehrt.

Numerische Simulationen eines Zündfunkens in einem Methan/Luft-Gemisch unter Berücksichtigung von Transportprozessen von Thiele et al. [51, 52] zeigen, dass Transportprozesse bei der Beschreibung von Zündfunken eine entscheidende Rolle spielen. Durch die hohe Temperatur im Zündfunken bildet sich eine Stoßwelle aus, die

sich radial ausbreitet. Das Gas kühlt im Inneren des Plasmakanals im Zündfunken innerhalb von etwa 90  $\mu\text{s}$  von 7500 K auf 5500 K ab [52]. Auch der Einfluss von Ionen auf die Simulation wurde untersucht und es wurden unterschiedliche Temperaturprofile für die Simulationen mit beziehungsweise ohne Berücksichtigung von Ionen gefunden. Die für die Ionisation aufgebrauchte Energie führt zu Beginn der Simulation zu weniger hohen Temperaturen und wird später durch Rekombination der Ionen mit Elektronen wieder freigesetzt, was wiederum zu höheren Temperaturen zu späteren Zeiten führt. Die Untersuchung der Bildung von CN-Radikalen spielt jedoch in der Arbeit von Thiele et al. keine Rolle. Zielsetzung der vorliegenden Arbeit ist daher die Aufklärung der Bildungskinetik von CN und dessen Emission in Zündfunken.

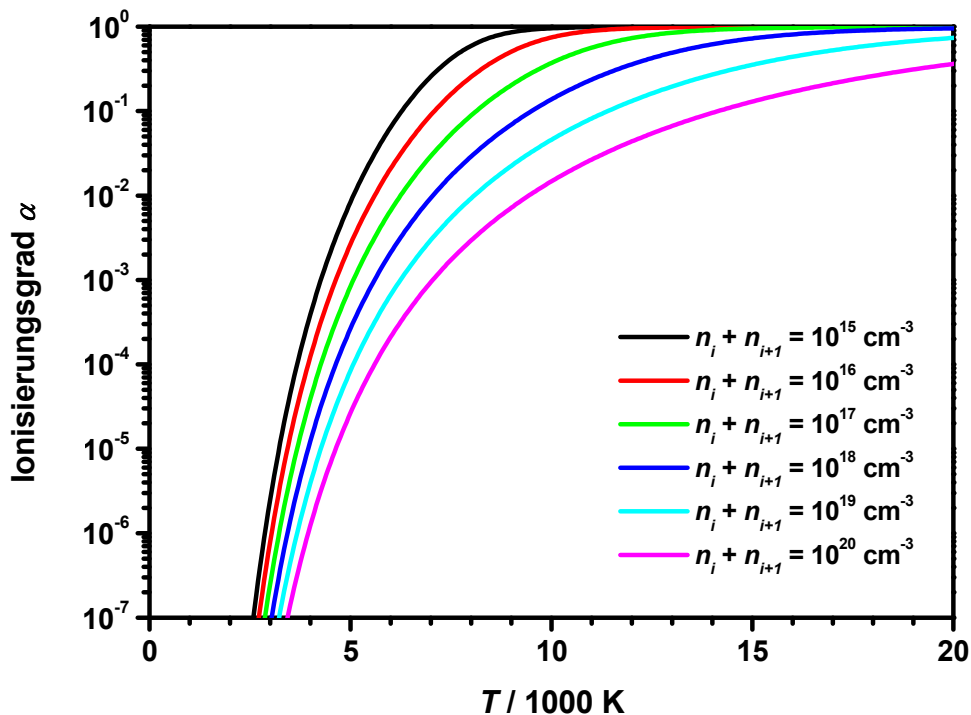
Bei der Entwicklung eines Reaktionsmechanismus werden daher Transportprozesse zunächst nicht berücksichtigt, da deren Modellierung einen bereits bestehenden Reaktionsmechanismus voraussetzt. Auch ionische Spezies werden in Anbetracht des Zeitfensters für die Zündfunken-Emissions-Spektroskopie nicht berücksichtigt, da der Zündfunke zu diesem Zeitpunkt nach den Ergebnissen von Thiele et al. so weit abgekühlt ist, dass kaum Ionen vorliegen sollten. Würden Ionen bei Bedingungen, wie von Thiele et al. für  $t = 90 \mu\text{s}$  berechnet, vorliegen, müssten diese aufgrund der niedrigen Temperaturen und hohen Drücke innerhalb weniger Nanosekunden mit den freien Elektronen rekombinieren. Mit Hilfe der Saha-Gleichung [53]

$$\frac{n_{i+1} \cdot n_e}{n_i} = \frac{Z_{i+1} Z_e}{Z_i} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{i+1} - \varepsilon_i}{k_B T}\right) \quad (4.2)$$

lässt sich abschätzen, dass der Ionisationsgrad bei diesen Bedingungen sehr klein ist. Die Gleichung gibt das Teilchenzahldichteverhältnis der ionisierten Teilchen zu nicht ionisierten Teilchen an.  $n_{i+1}$  und  $n_i$  sind die Teilchenzahldichten der Ionisationsstufen  $i+1$  beziehungsweise  $i$ , und  $n_e$  ist die Teilchenzahldichte der freien Elektronen.  $Z_{i+1}$ ,  $Z_i$  und  $Z_e$  sind die jeweiligen Zustandssummen.  $\varepsilon_{i+1} - \varepsilon_i$  ist die Energiedifferenz zwischen der Ionisationsstufe  $i+1$  und  $i$ .  $k_B$  und  $T$  sind schließlich die Boltzmann-Konstante und die Temperatur. Typische erste Ionisierungsenergien vieler Atome und zweiatomiger Moleküle liegen in der Größenordnung von 10-14 eV [54]. Der Quotient der

#### 4. Die Bildungskinetik von CN in Gasentladungen

Zustandssummen vereinfacht sich beispielsweise im Falle des Ionisierungsgleichgewichts von Wasserstoffatomen zur Zustandssumme der Translation freier Elektronen. Berechnet man mit dieser Vereinfachung und einer typischen Ionisierungsenergie von 10 eV den analog zum Dissoziationsgrad definierten Ionisierungsgrad  $\alpha = n_{i+1}/(n_i+n_{i+1})$  für verschiedene Teilchenzahldichten in Abhängigkeit der Temperatur, erhält man die in Abbildung 4.7 gezeigten Ergebnisse.



**Abbildung 4.7:** Nach Gleichung 4.2 berechneter Ionisierungsgrad  $\alpha$  in Abhängigkeit der Temperatur für verschiedene Teilchenzahldichten auf Grundlage einer angenommenen Ionisierungsenergie von 10 eV und mit der Vereinfachung  $Z_{i+1} \cdot Z_e / Z_i = Z_{trans}(e^-)$ .

Zu erkennen ist, dass der Ionisierungsgrad stark von der Teilchenzahldichte abhängig ist. Bei kleineren Teilchenzahldichten liegt der Ionisierungsgrad deutlich höher und man findet daher im interstellaren Raum trotz der sehr tiefen Temperaturen eine beträchtliche Vielfalt ionischer Spezies [55]. Im Falle von Teilchenzahldichten in der Größenordnung um  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , wie sie typischerweise im Motor nach der Verdichtung durch den Kolben vorliegen, gewinnt hingegen die Ionisierung erst deutlich oberhalb 5000 K

an Bedeutung. Die Vernachlässigung ionischer Spezies sollte daher keine zu grobe Vereinfachung sein.

Als äußerst nützlich erweist sich hingegen die Annahme, dass zu Beginn nur Atome vorliegen. Diese Annahme scheint gerechtfertigt, bedenkt man die außergewöhnlich hohen Temperaturen von etwa 35000 K, die 60 ns nach dem Durchbruch des Funken diskutiert werden [56]. Hierdurch wird die Komplexität des Systems auf ein zunächst überschaubares Maß herabgesetzt, wodurch die Entwicklung eines Reaktionsmechanismus erleichtert wird. Die Ausgangssituation für eine kinetische Modellierung soll also ein komplett atomisiertes Gas bestehend aus H-, C-, N- und O-Atomen sein, das zunächst zu zweiatomigen Molekülen rekombiniert. Benötigt werden also die Geschwindigkeitskonstanten für diese Rekombinationsreaktionen. Experimentell sind diese jedoch für den relevanten Temperaturbereich schwer zugänglich, weshalb man in der Literatur überwiegend die Geschwindigkeitskonstanten für die Umkehrreaktion, also die Dissoziation von Molekülen findet. Gemäß Abschnitt 3.3 lassen sich jedoch aus den Geschwindigkeitskonstanten der Dissoziationsreaktionen die Geschwindigkeitskonstanten der Umkehrreaktionen, also der Rekombinationsreaktionen, über das detaillierte Gleichgewicht berechnen, wenn man die thermodynamischen Daten der beteiligten Spezies kennt.

Die benötigten thermodynamischen Daten einer chemischen Spezies sind einerseits die Standardbildungsenthalpie  $\Delta_f H^\circ_{298}$  sowie die Standardentropie  $S^\circ_{298}$  bei  $T = 298$  K und andererseits die Temperaturabhängigkeit dieser Größen auf Grund von Freiheitsgraden der Teilchen. Zur Bestimmung von  $\Delta_f H^\circ_{298}$  und  $S^\circ_{298}$  existieren verschiedene Methoden experimenteller als auch theoretischer Art, auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll. Die Berechnung der Temperaturabhängigkeit gelingt mittels statistischer Thermodynamik, die einen Zusammenhang zwischen den mikroskopischen Moleküleigenschaften und der makroskopischen Thermodynamik herstellt. Legt man der Berechnung thermodynamischer Größen harmonisches Verhalten der Molekülvibration zu Grunde, so ist dies für verhältnismäßig niedrige Temperaturen, wie sie beispielsweise auch noch bei Verbrennungen herrschen, hinreichend. Bei sehr hohen Temperaturen von mehreren Tausend Kelvin hingegen sind die inneren Freiheitsgrade

so stark angeregt, dass die harmonische Behandlung den tatsächlichen Gegebenheiten nicht mehr gerecht wird. Elektronisch angeregte Zustände und die Kopplung von Schwingung und Rotation gewinnen bei hohen Temperaturen zunehmend an Bedeutung. Es existieren verschiedene Datenbanken thermodynamischer Daten, in denen die thermodynamischen Daten tabellarisch oder in parametrisierter Form für verschiedene Temperaturbereiche archiviert sind [16-20]. Während einigen Datenbanken eine Berechnung in der harmonischen Näherung zugrunde liegt und die Daten sich daher auf einen Temperaturbereich bis 6000 K beschränken, wurden im Falle der thermodynamischen Daten in [17] und [20] rovibronische Zustände berücksichtigt, die bei hohen Temperaturen zunehmend an Bedeutung gewinnen und die Daten erstrecken sich über einen Temperaturbereich bis 20000 K. Wegen der Zugänglichkeit der Daten in parametrisierter Form wurden in der vorliegenden Arbeit für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten von Rückreaktionen, für die keine Geschwindigkeitskonstanten existieren, die thermodynamischen Daten von NASA verwendet [20].

Auf der Grundlage verfügbarer und über das detaillierte Gleichgewicht berechneter Geschwindigkeitskonstanten wurde zunächst ein Mechanismus für die Rekombination der Atome zu den zehn möglichen zweiatomigen Molekülen aufgebaut, die aus den Atomen H, C, N und O entstehen können. Um dem resultierenden chemischen Gleichgewicht gerecht zu werden, sind die Reaktionen als reversibel behandelt, so dass sich ein Mechanismus mit zwanzig Einzelreaktionen ergibt, der in Tabelle 4.2 aufgelistet ist. Als Ausgangsbedingungen der Modellierungen wird für die Zusammensetzung der Luft angenommen, dass diese zu 79 % aus Stickstoff und zu 21 % Sauerstoff besteht. Es wird des Weiteren von idealem Gas ausgegangen, mit dem der Zylinder bei 25°C und 1,0 bar geladen wird. Durch die Kompression muss das Verdichtungsverhältnis  $\varepsilon$  des Motors berücksichtigt werden, das das Verhältnis der Volumina vor der Kompression durch den Zylinder (Hubvolumen  $V_h$  + Kompressionsvolumen  $V_c$ ) und nach der Kompression ( $V_c$ ) durch den Zylinder angibt:

$$\varepsilon = \frac{V_h + V_c}{V_c} \quad (4.3)$$



Nr.	Reaktionsgleichung	$A$	$n$	$E_a$	Quelle
$R_{4.8}$	$H + H + M \rightarrow H_2 + M$	$6,528 \times 10^{17}$	-1,00	0,0	[57]
$R_{4.9}$	$H + C + M \rightarrow CH + M$	$6,568 \times 10^{17}$	-0,64	2,52	[58]*
$R_{4.10}$	$H + N + M \rightarrow NH + M$	$4,000 \times 10^{14}$	0,00	0,00	abgeschätzt
$R_{4.11}$	$H + O + M \rightarrow OH + M$	$4,712 \times 10^{18}$	-1,00	0,00	[59]
$R_{4.12}$	$C + C + M \rightarrow C_2 + M$	$2,899 \times 10^{19}$	-1,27	-12,20	[58]*
$R_{4.13}$	$C + N + M \rightarrow CN + M$	$1,319 \times 10^{20}$	-1,25	-4,07	[58]*
$R_{4.14}$	$C + O + M \rightarrow CO + M$	$2,581 \times 10^{16}$	-0,65	-4,96	[60]*
$R_{4.15}$	$N + N + M \rightarrow N_2 + M$	$4,862 \times 10^{20}$	-1,64	-1,94	[60]*
$R_{4.16}$	$N + O + M \rightarrow NO + M$	$1,557 \times 10^{19}$	-1,29	-1,88	[61]*
$R_{4.17}$	$O + O + M \rightarrow O_2 + M$	$9,571 \times 10^{17}$	-0,94	-5,20	[60]*
$R_{4.18}$	$H_2 + M \rightarrow H + H + M$	$2,228 \times 10^{14}$	0,0	402,00	[57]
$R_{4.19}$	$CH + M \rightarrow C + H + M$	$1,130 \times 10^{19}$	-1,00	340,17	[58]
$R_{4.20}$	$NH + M \rightarrow N + H + M$	$1,800 \times 10^{14}$	0,00	313,00	[62]
$R_{4.21}$	$OH + M \rightarrow O + H + M$	$7,606 \times 10^{17}$	-0,71	427,24	[59]*
$R_{4.22}$	$C_2 + M \rightarrow C + C + M$	$9,680 \times 10^{22}$	-2,00	590,30	[58]
$R_{4.23}$	$CN + M \rightarrow C + N + M$	$1,000 \times 10^{23}$	-1,80	748,31	[58]
$R_{4.24}$	$CO + M \rightarrow C + O + M$	$2,300 \times 10^{19}$	-1,00	1072,60	[60]
$R_{4.25}$	$N_2 + M \rightarrow N + N + M$	$7,000 \times 10^{21}$	-1,60	941,20	[60]
$R_{4.26}$	$NO + M \rightarrow N + O + M$	$5,000 \times 10^{15}$	0,00	627,70	[60]
$R_{4.27}$	$O_2 + M \rightarrow O + O + M$	$2,000 \times 10^{21}$	-1,50	494,70	[60]

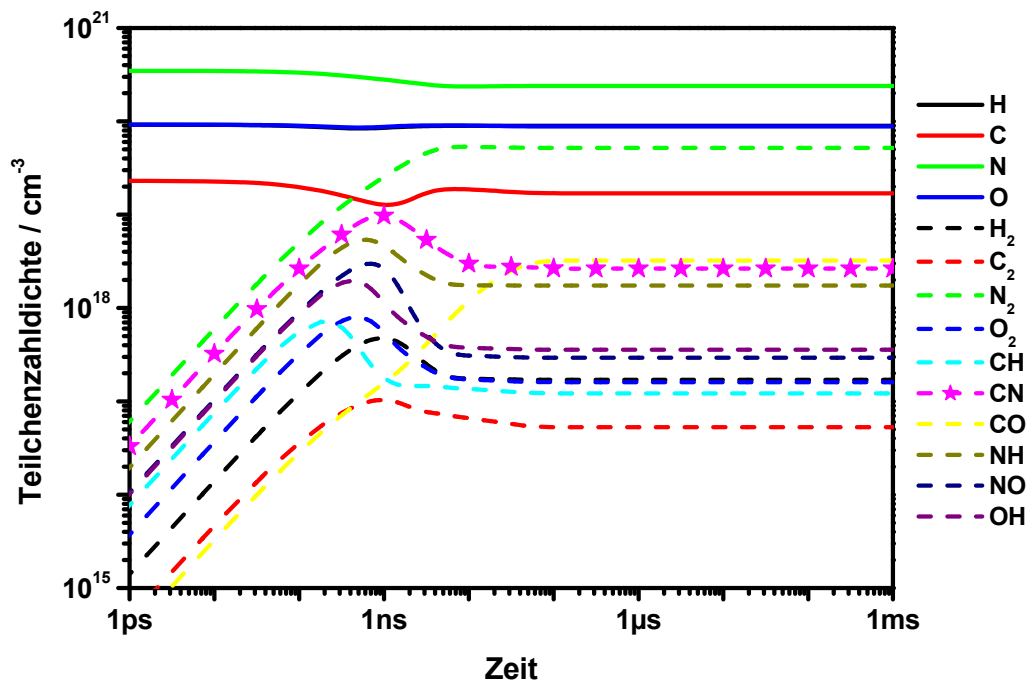
**Tabelle 4.2:** Mechanismus für die Rekombination der Atome zu zweiatomigen Molekülen. Parametrisierung der Geschwindigkeitskonstante:  $k = A \cdot T^n \cdot \exp(-E_a/RT)$  in den Einheiten kJ, s, cm, mol. \*) Die Geschwindigkeitskonstante wurde nach dem detaillierten Gleichgewicht mittels thermodynamischer Daten [20] der an der Reaktion beteiligten Spezies aus den Geschwindigkeitskonstanten der in der betreffenden Literaturstelle angegebenen Rückreaktion berechnet.

Das Verdichtungsverhältnis liegt für funkengezündete Motoren typischerweise zwischen  $\varepsilon = 8$  und  $\varepsilon = 12$  [50]. Zur Vereinfachung wird im Folgenden von einem Mittelwert für das Verdichtungsverhältnis von  $\varepsilon = 10$  ausgegangen.

Geht man von einer Anfangstemperatur von 6000 K aus, wie sie nach Thiele et al. [51, 52] unmittelbar nach dem Durchbruch des Zündfunken herrschen, so ergibt sich beispielsweise für den Brennstoff Methan bei stöchiometrischem Äquivalenzverhältnis ( $\Phi = 1$ ) durch die Dissoziation der Moleküle in die Atome ein Gesamtdruck von 460 bar und Anfangskonzentrationen von  $c(\text{H}) = 1,533 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$ ,  $c(\text{C}) = 3,833 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$ ,  $c(\text{N}) = 5,768 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$  und  $c(\text{O}) = 1,533 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$ .

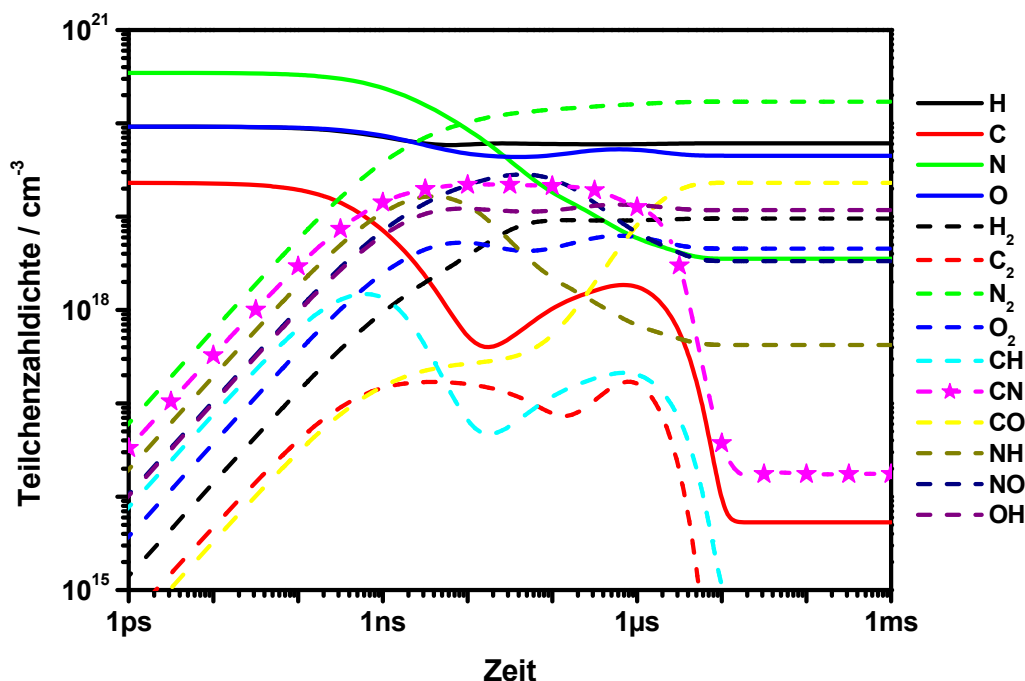
Wie bereits in Abschnitt 3.4 erwähnt, müssen der kinetischen Modellierung mit dem verwendeten Programm *HomRea* thermodynamische Rahmenbedingungen zugrunde gelegt werden. Geht man hierbei davon aus, dass der Zündfunke sein Volumen zunächst nicht ändert und mit der Umgebung weder Energie- noch Stoffaustausch stattfindet, so muss man der Modellierung isochore und adiabatische Reaktionsbedingungen zugrunde legen. Die dann mit dem in Tabelle 4.2 angegebenen Mechanismus und den genannten Anfangsbedingungen erhaltenen Konzentrations-Zeit-Profile sind in Abbildung 4.8 dargestellt.

Deutlich zu erkennen ist, dass die Bildung der zweiatomigen Moleküle im Wesentlichen nach etwa 1 ns abgelaufen ist. Nach dieser Rekombinationsphase verschieben sich die Konzentrationen noch etwas zu Gunsten der thermodynamisch stabileren Spezies  $\text{N}_2$  und  $\text{CO}$  und nach bereits 100 ns kommen die Reaktionen zum Erliegen, das heißt, es stellt sich das chemische Gleichgewicht ein, welches deutlich auf der Seite der Atome liegt. Ursache hierfür ist die sehr hohe Reaktionswärme, die wegen der adiabatischen Bedingungen nicht abgeführt werden kann und zu einem Temperaturanstieg auf 12170 K führt. Als Grund für die schnelle Einstellung des chemischen Gleichgewichts kann also die fehlende Abfuhr der sehr hohen Reaktionswärme der Atomrekombinationen angesehen werden. Dies steht in Einklang mit dem Ergebnis von Thiele et al. [51, 52], wonach Transportprozesse bei der numerischen Simulation eines Zündfunken nicht vernachlässigbar sind.



**Abbildung 4.8:** Modellierter Konzentrations-Zeit-Verläufe, wie sie mit dem in Tabelle 4.2 angegebenen Mechanismus für den Brennstoff Methan und einem Äquivalenzverhältnis von  $\Phi = 1$  erhalten werden.  $T_0 = 6000$  K;  $p_0 = 460$  bar;  $T_{\text{End}} = 12170$  K;  $p_{\text{End}} = 830$  bar; Bedingungen: adiabatisch, isochor. Integrationscode: *LIMEX* (rel. Toleranz:  $10^{-5}$ , abs. Toleranz:  $10^{-10}$ ).

Um dennoch die chemischen Prozesse im Zündfunken unter vereinfachten Bedingungen ohne Berücksichtigung von Transportprozessen untersuchen zu können, muss daher im Folgenden auf die Modellierung mit isothermen Bedingungen zurückgegriffen werden, was einer sofortigen Abfuhr der Reaktionswärme entspricht. An den isochoren Bedingungen hingegen wird festgehalten, weil ein gleich bleibendes Volumen und ein im Laufe der Reaktion abnehmender Druck aufgrund der Abnahme der Teilchenzahl durch die Rekombination den tatsächlichen Bedingungen im Zündfunken eher gerecht werden, als ein gleich bleibender Druck und eine durch die Teilchenzahlabnahme bedingte Volumenabnahme. Die tatsächlichen Bedingungen im Zündfunken liegen zwischen adiabatisch und isotherm während das Volumen zunimmt und der Druck abnimmt. Die mit den nun isothermen und ansonsten bezüglich Abbildung 4.8 gleichen Bedingungen erhaltenen Konzentrations-Zeit-Profile sind in Abbildung 4.9 zu sehen.



**Abbildung 4.9:** Modellierte Konzentrations-Zeit-Verläufe, wie sie mit dem in Tabelle 4.2 angegebenen Mechanismus für den Brennstoff Methan und einem Äquivalenzverhältnis von  $\Phi = 1$  erhalten werden.  $T = 6000$  K;  $p_0 = 460$  bar;  $p_{\text{End}} = 275$  bar; Bedingungen: isotherm, isochor. Integrationscode: *LIMEX* (rel. Toleranz:  $10^{-5}$ , abs. Toleranz:  $10^{-10}$ ).

Die auffälligen Konzentrations-Zeit-Verläufe mit Minima und Maxima, die besonders im Falle der C-Atome und CH-Radikale auftreten, sind eine Folge der unterschiedlichen Reaktionsordnungen bei der Rekombination der Atome einerseits und dem Zerfall der zweiatomigen Spezies andererseits. Zunächst werden sehr schnell die zweiatomigen Spezies mit ähnlich hohen Geschwindigkeiten gebildet. Nach Abschluss dieser Rekombinationsphase werden durch die weiter fortschreitende Bildung der sehr stabilen Spezies  $N_2$  und  $CO$  die Gleichgewichte wieder verschoben bis sich schließlich vollständig das chemische Gleichgewicht einstellt.

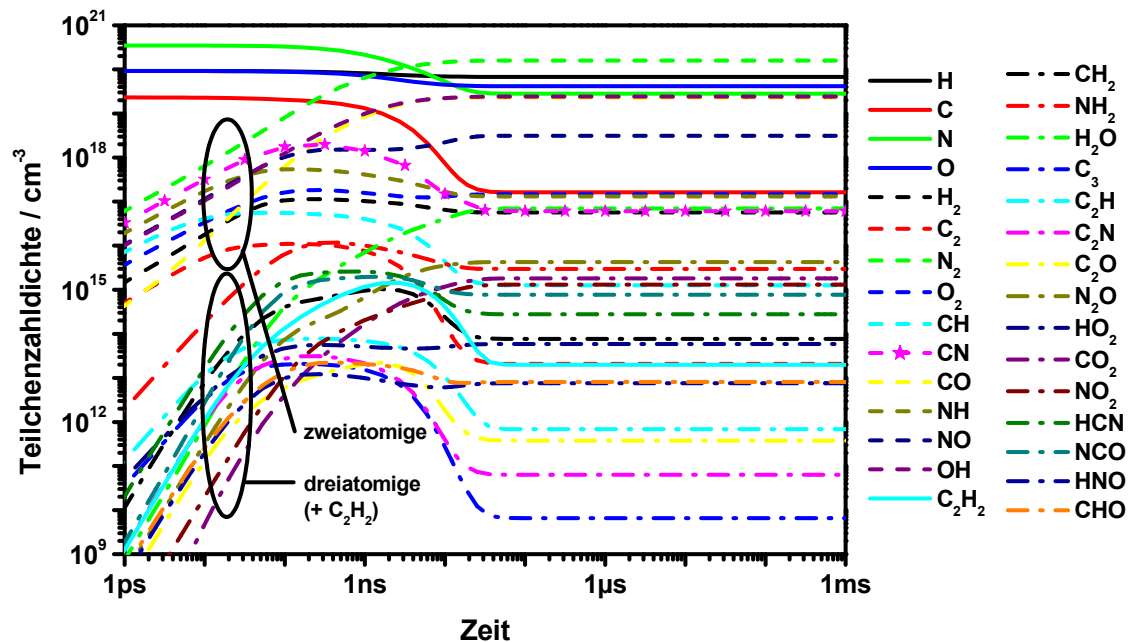
Verglichen mit der Modellierung für adiabatische Bedingungen schreitet die Rekombination der Atome für isotherme Bedingungen weiter fort und erreicht schließlich, wie vorgegeben, die Gleichgewichtsbedingungen für die deutlich tiefere Temperatur von 6000 K. Diese werden nun erst nach etwa  $10 \mu\text{s}$  erreicht und besonders

die C- und N-Atome werden in weit größerem Maße für die Bildung zweiatomiger Spezies verbraucht. Dennoch kommt die Reaktion bereits vor dem zeitlichen Fenster für die ZES, das bei etwa 10-100  $\mu\text{s}$  beginnt, zum Erliegen. Chemilumineszenz durch Atomrekombination kann also als Ursache für die CN-Emission im Zündfunken, wegen der kurzen Fluoreszenzlebensdauer in der Größenordnung von etwa 60 ns des  $\text{CN}(\text{B}^2\Sigma^+)$ , nach den bisherigen Annahmen ausgeschlossen werden. Sowohl bei adiabatischen als auch bei isothermen Bedingungen werden CN-Radikale unmittelbar vor Erreichen des chemischen Gleichgewichts sogar verbraucht statt gebildet. Bei Chemilumineszenz wäre die Intensität genähert proportional der Bildungsgeschwindigkeit.

Da das chemische Gleichgewicht mit dem bisherigen Mechanismus deutlich vor dem Zeitfenster der ZES erreicht wird, wurde der Mechanismus um denkbare Folgereaktionen erweitert, um zu überprüfen, ob eventuell andere Reaktionen in Frage kommen, die vielleicht eine Chemilumineszenz des CN zur Folge haben. Die Zahl der möglichen Reaktionen nimmt jedoch mit der Anzahl der im System vorhanden Spezies drastisch zu, weshalb man sicherlich nie einen alles beschreibenden Mechanismus erreichen wird. Jedoch wurde versucht, die möglichen unmittelbaren Folgereaktionen weitestgehend abzudecken. Gesucht wurde also zunächst nach den Daten bimolekularer Reaktionen von Atomen mit den 10 zweiatomigen Spezies, sowie Reaktionen der zweiatomigen Spezies untereinander. Im Zuge dieser Erweiterung des Mechanismus kamen auch Reaktionen hinzu, bei denen dreiatomige Spezies entstehen, weshalb wiederum auch Reaktionen der dreiatomigen Spezies berücksichtigt wurden. Die mit der Speziesvielfalt schnell anwachsende Zahl möglicher Reaktionen macht es unmöglich, alle nur erdenklichen Reaktionen zu berücksichtigen, und man stößt sehr schnell auf Unbekannte bei der Suche nach Geschwindigkeitskonstanten. Die einzige vieratomige Spezies, die auf Grund ihrer hohen Stabilität berücksichtigt wurde, ist Acetylen ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ). Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Mechanismus so auf insgesamt 228 Einzelreaktionen und 30 Spezies erweitert und findet sich im Anhang 7.1 vollständig aufgelistet wieder.

#### 4. Die Bildungskinetik von CN in Gasentladungen

Führt man wiederum mit diesem erweiterten Mechanismus die Modellierung bei isothermen und isochoren Bedingungen für ein stöchiometrisches, atomisiertes Methan-Luft-Gemisch aus, so erhält man bei  $T = 6000$  K und  $p_0 = 460$  bar die in Abbildung 4.10 gezeigten Konzentrations-Zeit-Profile.



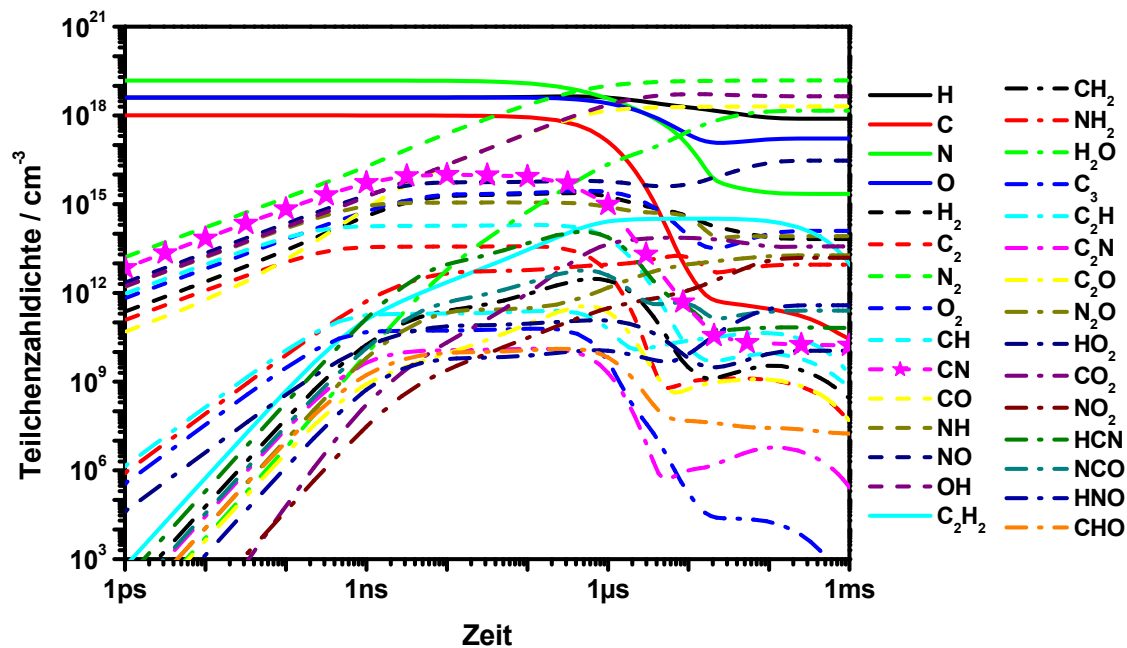
**Abbildung 4.10:** Modellierter (isotherm/isochor) Konzentrations-Zeit-Profile für ein stöchiometrisches Methan-Luft-Gemisch ausgehend von den Atomen bei  $T = 6000$  K und  $p_0 = 460$  bar;  $p_{\text{End}} = 287$  bar. Integrationscode: *LIMEX* (rel. Toleranz:  $10^{-5}$ , abs. Toleranz:  $10^{-10}$ ).

Zunächst bilden sich ebenso schnell wie im Fall des einfachen Mechanismus aus Tabelle 4.2 die zweiatomigen Moleküle. Doch während der Bildung der zweiatomigen Spezies werden bereits auch dreiatomige Spezies gebildet, die aber im Wesentlichen hinter den zweiatomigen Spezies zurück bleiben. Das letztendlich resultierende chemische Gleichgewicht stellt sich noch rascher als mit dem einfachen Mechanismus ein und wird bereits zwischen 10 und 100 ns erreicht. Man findet also trotz der Berücksichtigung einer Vielzahl von Reaktionen und der relevanten Spezies für derart hohe Temperaturen bei den bisherigen Annahmen keine Reaktionen, die im Zeitfenster der ZES CN-Radikale liefern würden.

Der Grund für die schnelle Rekombination in dieser Modellierung liegt abgesehen vom zunächst sehr hohen Druck (460 bar) an den isothermen Bedingungen, die der Modellierung zugrunde gelegt wurden. Dies ist gleichbedeutend mit einer instantanen Abführung der Reaktionswärme, die insbesondere im Falle der Rekombination von Atomen zu Molekülen enorm ist. Im realen Zündfunken muss die frei werdende Energie abgeführt werden. Demgegenüber laufen die Rekombinationsreaktionen unter adiabatischen Bedingungen kaum ab, weil die Reaktionswärme nicht abgeführt wird, wie in Abbildung 4.8 bereits gezeigt. Aber ebenso ist den bis hier durchgeführten Modellierungen ein gleich bleibendes Volumen zugrunde gelegt. Auch dies trifft für den realen Zündfunken nicht zu, da dieser aufgrund der hohen Temperaturen und Drücke eine Stoßwelle ausbildet und durch die Expansion der Druck schnell abnimmt. Die Temperatur nimmt ebenfalls deutlich ab, bleibt jedoch im Zentrum des Zündfunken bis zu 90  $\mu\text{s}$  nach dem Funkendurchbruch bei Temperaturen um etwa 5000 K [52]. Eine genauere Modellierung eines Zündfunkens erfordert also zwingend die Kopplung der chemischen Prozesse mit den Transportprozessen. Dies ist jedoch mit dem in dieser Arbeit verwendeten Programm *HomRea* [26] zur kinetischen Modellierung nicht möglich. Benutzt man dieses Programm, so muss man sich im Wesentlichen auf isotherme oder adiabatische Bedingungen und isochore oder isobare Bedingungen beschränken. Ausnahme hiervon ist die Vorgabe sprunghafter Änderungen der Zustandsgrößen, wie sie zum Beispiel bei Stoßwellenexperimenten auftreten.

Will man dennoch untersuchen, wie sich die Expansion und die Abkühlung des Zündfunkens auf das Konzentrations-Zeit-Profil der CN-Radikale in den Modellierungen auswirken könnten, ließe sich mit einer Modellierung unter deutlich moderateren Bedingungen zumindest ein Trend abschätzen. Hierfür wurde eine Modellierung bei einer deutlich tieferen Temperatur von 3000 K und einem Druck von 10 bar, was dem Umgebungsdruck des Zündfunkens entspräche, durchgeführt. Diese Modellierung wurde unter isothermen und isobaren Bedingungen durchgeführt und die erhaltenen Konzentrations-Zeit-Profile sind in Abbildung 4.11 dargestellt.

#### 4. Die Bildungskinetik von CN in Gasentladungen



**Abbildung 4.11:** Modellierte (isotherm/isochor) Konzentrations-Zeit-Profile für ein stöchiometrisches Methan-Luft-Gemisch ausgehend von den Atomen bei  $T = 3000$  K und  $p_0 = 10$  bar;  $p_{\text{End}} = 10$  bar. Integrationscode: *LIMEX* (rel. Toleranz:  $10^{-5}$ , abs. Toleranz:  $10^{-10}$ ).

Zwar ist das chemische Gleichgewicht in dieser Modellierung nach 1 ms noch nicht vollständig erreicht, aber man sieht, dass auch in diesem Fall die CN-Radikale in dem für die ZES relevanten Zeitfenster verbraucht statt gebildet werden und sich bereits der Gleichgewichtskonzentration annähern. Auch die Teilchenzahldichte der CN-Radikale ist nach  $100 \mu\text{s}$  um etwa sechs Größenordnungen kleiner als bei der Modellierung bei  $T = 6000$  K und einem Anfangsdruck von  $p_0 = 460$  bar (Abbildung 4.10), was darauf hindeutet, dass die CN-Emission, die bei der ZES beobachtet wird, doch auf die deutlich drastischeren Bedingungen, wie in den vorhergehenden Modellierungen, zurückzuführen ist – also insbesondere bei hohen Temperaturen und Drücken auftritt.

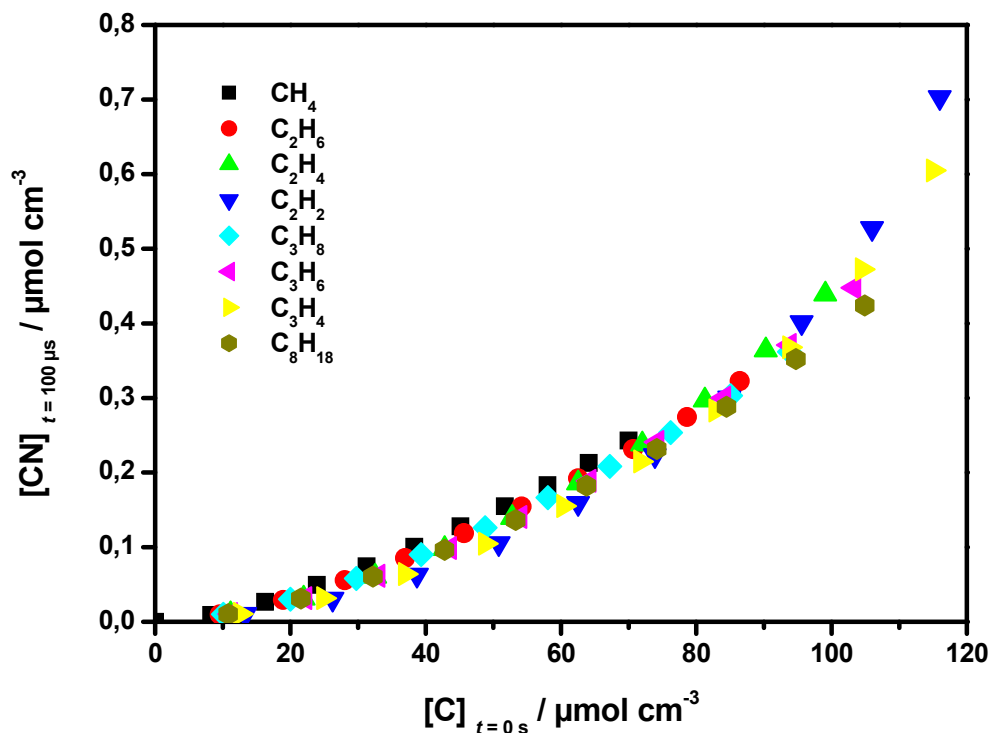
Da demnach keine Hinweise auf Chemilumineszenz als Ursache für die CN-Emission gefunden werden, wird im Folgenden untersucht, wie sich die Konzentration von CN-Radikalen bei  $100 \mu\text{s}$  bezüglich einer Variation des Brennstoff-Luft-Verhältnisses und einer Änderung des C/H-Verhältnisses, also eine Variation des Brennstoffs verhält.



In Abbildung 4.12 ist hierfür die nach 100  $\mu\text{s}$  erreichte Gleichgewichtskonzentration der CN-Radikale in Abhängigkeit der anfänglichen C-Atom-Konzentration nach vollständiger Atomisierung bei 6000 K (isotherm/isochor) für verschiedene Brennstoffe (Methan, Ethan, Ethen, Ethin, Propan, Propen, Propin und iso-Octan) aufgetragen. Dabei wurde das Brennstoff-Luft-Verhältnis  $\phi$  zwischen 0 und 2 variiert. Durch die unterschiedliche Anzahl an Atomen in den verschiedenen Brennstoffen variieren dadurch die Drücke nach vollständiger Atomisierung bei 6000 K zwischen 400 und 560 bar. Die Teilchenzahldichten sind jedoch durch die Konzentrationen nach der Verdichtung ( $\varepsilon = 10$ ) durch den Kolben vorgegeben.

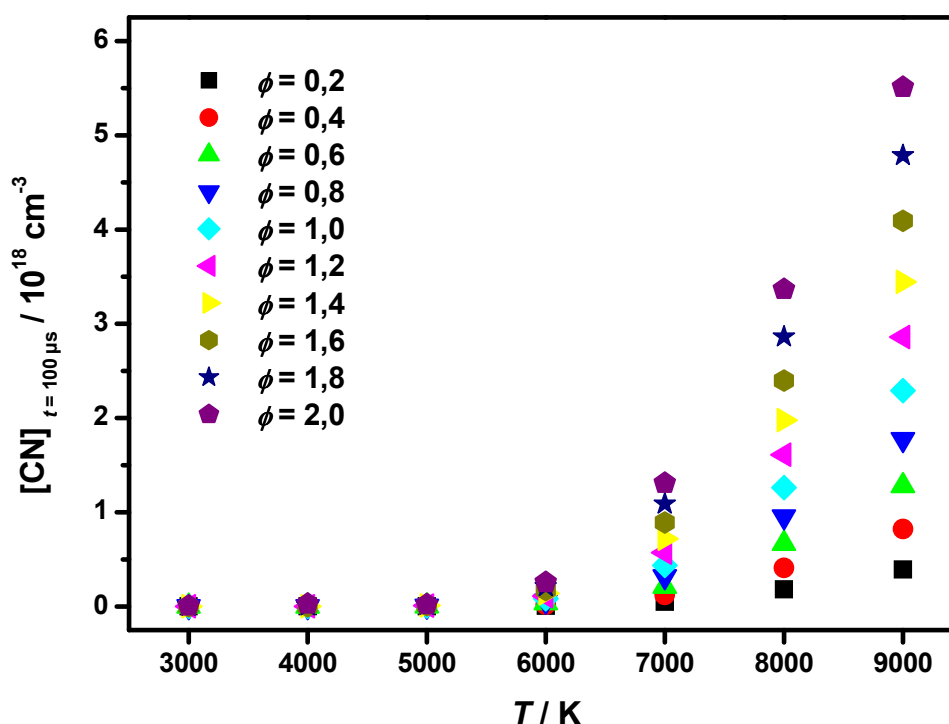
Durch das unterschiedliche Verhältnis von C- zu H-Atomen in den verschiedenen Brennstoffen, ergeben sich zum Teil große Unterschiede in der anfänglichen C-Atom-Konzentration bei gleichem Brennstoff-Luft-Verhältnis, sodass für Methan ( $\text{CH}_4$ ) vergleichsweise kleine C-Atom-Konzentrationen und für Acetylen ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) vergleichsweise große C-Atom-Konzentrationen erhalten werden. Dennoch ist die im Gleichgewicht vorgefundene CN-Konzentration kaum von dem C/H-Verhältnis im Brennstoff abhängig und zeigt eine deutliche Korrelation mit der anfänglichen C-Atom-Konzentration, wie im Experiment beobachtet (siehe Abbildung 4.4) [33]. Der geringe Einfluss des C/H-Verhältnisses auf die im Gleichgewicht vorgefundene CN-Konzentration ist auf eine höhere CO-Konzentration und eine niedrigere OH-Konzentration im Falle der Modellierungen mit Acetylen als Brennstoff zurückzuführen.

Vergleicht man die in Abbildung 4.12 dargestellten Ergebnisse mit der von Fansler et al. [33] ermittelten Kalibrierkurve für die auf die Funkenenergie normierte CN-Intensität als Funktion der C-Atom-Dichte (Abbildung 4.4), fällt die Ähnlichkeit der beiden Kurvenverläufe auf. Diese Ähnlichkeit ist ein Hinweis darauf, dass die im Zündfunken vorgefundene CN-Intensität auf die Konzentration der CN-Radikale nach Ablauf der chemischen Reaktionen im chemischen Gleichgewicht zurückzuführen ist. Die Kinetik, durch welche die Einstellung des chemischen Gleichgewichts bestimmt ist, ist dann ohne Einfluss auf die CN-Intensität. Entscheidend wären dann lediglich die Gleichgewichtskonzentration des CN und die Anregungsprozesse, die zur Fluoreszenz des CN führen.



**Abbildung 4.12:** Gleichgewichtskonzentration von CN-Radikalen in Abhängigkeit der Gesamt-C-Atomkonzentration für verschiedene Brennstoffe ( $\phi=0-2$ ) nach Modellierung bei  $T=6000$  K (isotherm/isochor).

Jedoch beinhaltet die von Fansler et al. [33] bestimmte Kalibrierkurve eine Normierung auf die in den Zündfunken eingetragene Energie. Ginge man von thermischem Leuchten aus, könnte man vermuten, dass die höhere CN-Intensität auf eine höhere Temperatur im Zündfunken zurückzuführen wäre, da die Temperatur mit der eingetragenen Energie steigen sollte, wenn das Volumen des Zündfunken unabhängig von der eingetragenen Energie wäre. Untersucht man die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonzentration an CN-Radikalen nach dem hier zugrunde gelegten Reaktionsmechanismus, so findet man die in Abbildung 4.13 gezeigten Gleichgewichtskonzentrationen an CN-Radikalen. Zu erkennen ist eine deutliche Zunahme der CN-Konzentration mit steigender Temperatur. Wegen der durch das ideale Gasgesetz bedingten Zusammenhänge zwischen Druck und Temperatur lässt sich diese Zunahme nicht eindeutig auf die Temperatur beziehungsweise den Druck zurückführen.



**Abbildung 4.13:** Temperaturabhängigkeit der nach dem Mechanismus in Tabelle 7.1 nach 100  $\mu\text{s}$  erhaltenen CN-Konzentration für verschiedene Brennstoff-Luft-Verhältnisse ( $\phi = 0,2 - 2$ ) im Falle von Octan ( $\text{C}_8\text{H}_{18}$ ) als Brennstoff. Bedingungen: isotherm, isochor.

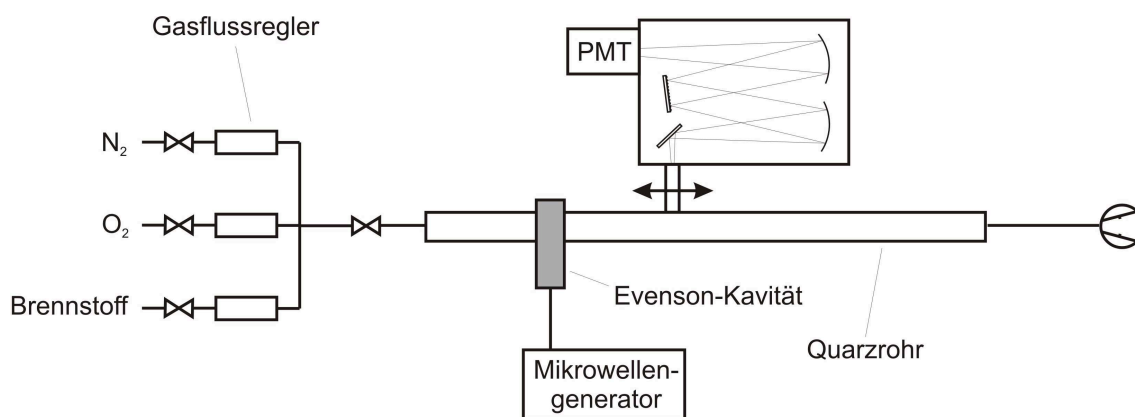
Es bleibt zu klären, wie die Zunahme der CN-Konzentration mit der Temperatur in den Modellierungen einerseits und die Korrelation der Intensität der CN-Emission mit der eingetragenen Energie in den Zündfunken andererseits miteinander vereinbar sind. Möglicherweise sind die Temperaturen in den Zündfunken stets ähnlich, und die Korrelation der Intensität mit der eingetragenen Energie in den Zündfunken ist auf eine höhere Energie oder größere Zahl von freien Elektronen zurückzuführen. Die Energiezufuhr findet im Wesentlichen durch Elektronenstöße mit den im Gas vorhanden Teilchen statt, die dadurch elektronisch angeregt werden. Ist die Umgebung der Teilchen heiß genug, kann die Energie nicht in Form von Wärme abgeführt werden und die spontane Emission von Licht wäre der einzige Weg, um Energie aus dem System abzuführen.

Ein höherer Energieeintrag in den Zündfunken bedeutet zunächst entweder mehr freie Elektronen und/oder eine höhere kinetische Energie der im System vorhandenen Elektronen. Diese können entsprechend mehr CN-Radikale durch Stöße elektronisch anregen und damit zum Leuchten bringen. Der Begriff Temperatur ist in Plasmen, wie sie beispielsweise im Zündfunken vorliegen, nicht mehr klar definiert und man muss aufgrund der großen Masseunterschiede beispielsweise zwischen Elektronen-Temperatur und Molekül-Temperatur unterscheiden, die jeweils unterschiedliche Geschwindigkeitsverteilungen zur Folge haben. Das chemische Gleichgewicht hängt jedoch in erster Linie von der Energieverteilung in den betroffenen Molekülen ab. Dadurch wäre es denkbar, dass sich unter den Molekülen im Zündfunken eine bestimmte Temperatur einstellt, die das chemische Gleichgewicht der CN-Radikale vorgibt, während die Energie beziehungsweise Temperatur der Elektronen die Anzahl der elektronisch angeregten CN-Radikale und damit die Emissionsrate der Bande bei  $\lambda = 388 \text{ nm}$  vorgibt.

Dies müssen gegenwärtig jedoch Vermutungen bleiben, und es werden weitere Untersuchungen theoretischer als auch experimenteller Natur notwendig sein, um die genauen Hintergründe der CN-Emission bei  $\lambda = 388 \text{ nm}$  im Zündfunken und deren Korrelation mit dem Brennstoff-Luft-Verhältnis aufzuklären. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden in einem ersten Ansatz experimentelle Untersuchungen an Mikrowellenentladungen durchgeführt, die im folgenden Abschnitt vorgestellt werden.

### **4.5. Experimentelle Untersuchungen an Mikrowellenentladungen**

Um die Befunde der Zündfunken-Emissions-Spektroskopie zusätzlich unter isolierten Laborbedingungen in einem zunächst möglichst einfach zugänglichen Plasma zu verifizieren, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Strömungsapparatur mit einer Mikrowellenentladung aufgebaut, wie in Abbildung 4.14 skizziert.



**Abbildung 4.14:** Schematische Skizze der Strömungsapparatur zur Untersuchung der CN-Emission in Mikrowellenentladungen in Brennstoff-/Stickstoff-Gemischen.

Diese besteht im Wesentlichen aus einem Quarzrohr mit einem Innendurchmesser von 10 mm. Über drei Gasflussregler erfolgt die Dosierung der verwendeten Gase Stickstoff (mks, 1179B 500 sccm), Sauerstoff (mks, 1479B 100 sccm) und Brennstoff (mks, 1479B 10 sccm). Die Regelung der Gaszufuhr wird über ein Vierkanal-Betriebsgerät für Gasflussregler (mks, 647C) verwirklicht, wodurch die Zusammensetzung des zu untersuchenden Gasgemischs wahlweise variiert werden kann. Die Strömung in der Apparatur wird durch eine zweistufige Drehschieberpumpe (Alcatel, 2021 SD) aufrechterhalten. Die Mikrowellenentladung erfolgt in einem speziell konzipierten Hohlraum, auch Kavität genannt. Die in dieser Arbeit verwendete Kavität ist eine so genannte „Evenson-Kavität“ [63], die etwa 10 cm hinter dem Gaseinlass um das Strömungsrohr angebracht ist. Die Mikrowellen mit einer Frequenz von 2,45 GHz wurden durch einen Mikrowellengenerator (MUEGGE, MG0300D-211TC) erzeugt und über ein Koaxialkabel der Kavität zugeführt. Die Lichtemission des angeregten Gases wird mithilfe eines Monochromators (Princeton Instruments; VM-504) spektral zerlegt. Hierfür stehen drei optische Gitter mit bis zu 2400 Linien pro Millimeter zur Verfügung. Die Steuerung des Monochromators erfolgt über eine Steuereinheit (Princeton Instruments, SD-3), die über eine serielle Schnittstelle (RS-232) vom Messrechner durch das Messprogramm angesprochen wird. Die Detektion des Lichts

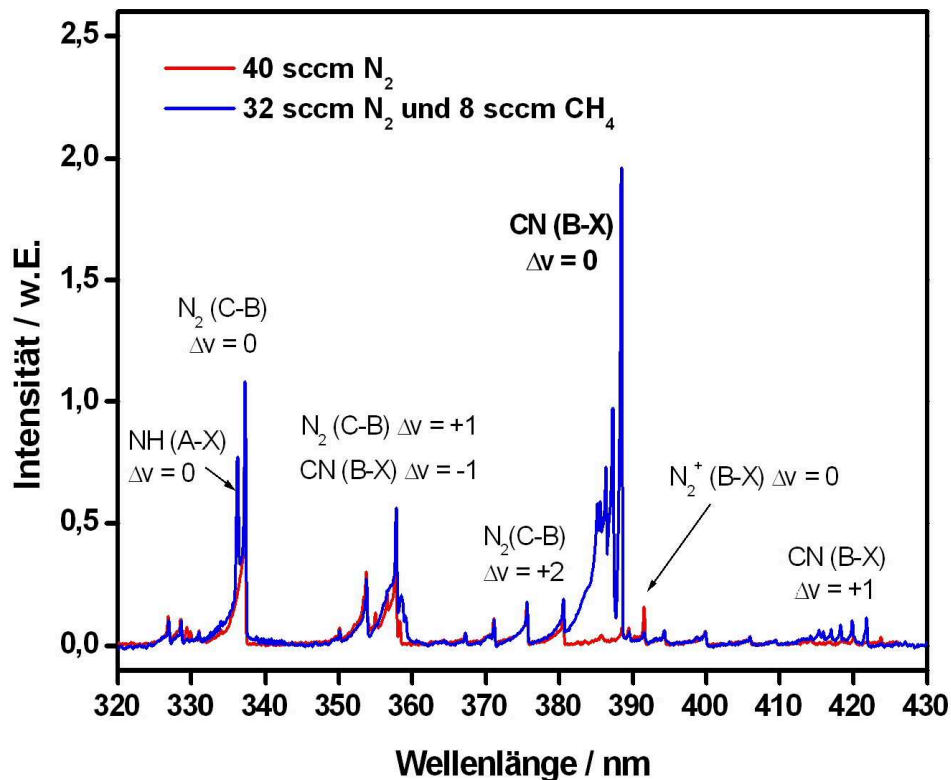
erfolgt durch einen Photomultiplier (Hamamatsu, R 2949), der durch eine Hochspannungsquelle (Stanford Research Systems, PS325) mit Spannung versorgt wird. Das Messsignal vom Photomultiplier wird durch ein Oszilloskop (LeCroy, Waverunner LT372 DSO, 500 MHz, 4 GS/s) aufgezeichnet, welches ebenfalls über eine serielle Schnittstelle durch das Messprogramm angesteuert und ausgelesen wird.

Das Messprogramm zur Durchführung der Experimente wurde in *LabView* [29] geschrieben und ermöglicht die automatische Steuerung des experimentellen Aufbaus, sowie die Erfassung der Messwerte. Die Steuerung der Gasflussregler und des Mikrowellengenerators erfolgte durch das Messprogramm über eine A/D-Wandlereinheit (National Instruments, NI USB-6229). Hierdurch kann unter anderem sichergestellt werden, dass es nicht zur versehentlichen Erzeugung und Zündung zündfähiger Gemische kommt.

Die in diesen Experimenten verwendeten Mikrowellenentladungen sind insofern ähnlich einer elektrischen Entladung, als die Anregung der Teilchen letztlich auch durch Elektronenstöße erfolgt. Im Gegensatz zur elektrischen Entladung stammen die freien Elektronen anfänglich jedoch nicht aus einer Elektrode sondern werden durch ein hochfrequentes elektromagnetisches Feld aus den Teilchen selbst freigesetzt.

Da die Strahlungsintensität in der Strömung nach der Mikrowellenentladung sehr schnell abnahm, wurde die Lichtemission zunächst unmittelbar in der Entladung durch einen Spalt in der Mikrowellen-Kavität untersucht. Ein weiteres Problem ist die Zugabe von Sauerstoff, die in einer nahezu vollständigen Unterdrückung der Lichtemission resultierte („Quenchen“), wie sich zu Beginn der Experimente herausstellte. Es musste daher im Rahmen dieser Arbeit auf die Zugabe von Sauerstoff verzichtet und reiner Stickstoff als Badgas verwendet werden.

Zur Überprüfung der experimentellen Bedingungen wurden zunächst über einen Bereich von  $\lambda = 320\text{-}430$  nm Spektren von den Entladungen in reinem Stickstoff und in einem Methan-Stickstoff-Gemisch (20% Methan) aufgenommen, die in Abbildung 4.15 gegenübergestellt sind.



**Abbildung 4.15:** Gegenüberstellung der mit der in Abbildung 4.14 dargestellten Apparatur erhaltenen Emissionsspektren im Wellenlängenbereich  $\lambda = 320\text{-}430\text{ nm}$ . Der Gesamtgasfluss betrug in beiden Fällen  $40\text{ sccm}$ . Das Spektrum des reinen Stickstoffs ist in rot dargestellt und das Spektrum von 20% Methan in Stickstoff in blau. Die Zuordnung der Banden erfolgte auf Basis der Daten aus [64-67].

Deutlich zu erkennen ist die sehr intensive violette Bande des CN-Radikals zwischen  $380\text{ nm}$  und  $390\text{ nm}$  bei einer Zugabe von  $20\%$  Methan. Dieser Übergang mit  $\Delta v = 0$  ist sichtlich intensiver als die Übergänge mit  $\Delta v = \pm 1$  bei etwa  $\lambda = 360\text{ nm}$  beziehungsweise  $\lambda = 420\text{ nm}$ . Auch wird die Bande mit  $\Delta v = 0$  kaum oder gar nicht durch Banden des Stickstoffs überlagert, wodurch eine quantitative Auswertung dieser Bande ohne weiteres möglich ist. Zusätzlich findet man in dem dargestellten Bereich des Spektrums noch Banden von NH bei etwa  $335\text{ nm}$  und  $\text{N}_2^+$  bei knapp über  $390\text{ nm}$ . Diese fallen jedoch vergleichsweise klein aus oder sind durch andere Banden überlagert und eignen sich daher weniger für eine quantitative Analyse. Die Wahl der CN-Bande bei  $388\text{ nm}$  als Maß für das Brennstoff-Luft-Verhältnis in der Zündfunken-Emissions-

#### 4. Die Bildungskinetik von CN in Gasentladungen

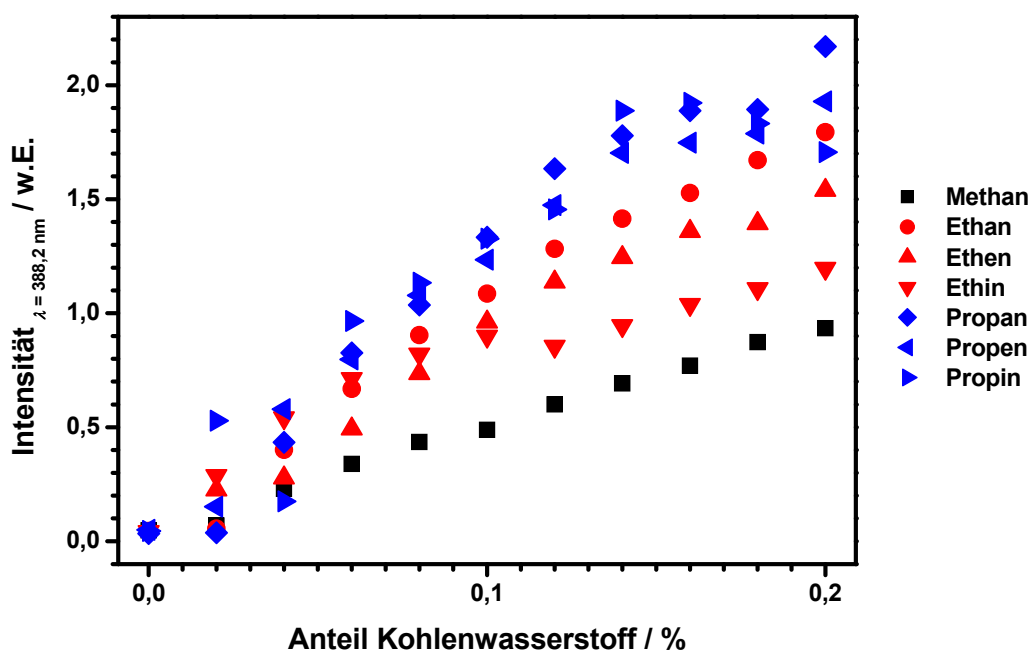
---

Spektroskopie ist also insofern zweckmäßig, da diese Bande sehr intensiv und nicht oder kaum mit anderen Banden überlagert ist.

Um den in der Zündfunken-Emissions-Spektroskopie gefundenen Zusammenhang zwischen Brennstoff-Luft-Verhältnis und Intensität der CN-Bande bei  $\lambda = 388 \text{ nm}$  zu überprüfen, wurde im Folgenden untersucht, ob sich dieser Trend auch in den Mikrowellenentladungen in Brennstoff-/Stickstoff-Mischungen bestätigt. Hierfür wurden Messungen mit den Kohlenwasserstoffen Methan ( $\text{CH}_4$ ), Ethan ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), Ethen ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ), Ethin ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ), Propan ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ), Propen ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ) und Propin ( $\text{C}_3\text{H}_4$ ) durchgeführt. In diesen Kohlenwasserstoffen liegen unterschiedliche C/H-Verhältnisse und unterschiedliche Bindungsverhältnisse vor, und ein Einfluss auf die resultierende Intensität der CN-Bande würde Hinweise auf den Bildungsmechanismus geben können, falls die Annahme der vollständigen Atomisierung unzutreffend ist.

Bei den Experimenten kommt es jedoch zur Bildung verschiedenster stickstoffhaltiger Kohlenwasserstoffe. Insbesondere bei den Alkinen Propin und Acetylen scheiden sich diese tief dunkelbraunen Stoffe schnell an der Wand der Strömungsapparatur ab, wodurch die Spektroskopie der Lichtemission erheblich erschwert ist. Daher musste darauf verzichtet werden, Experimente mit höheren Kohlenwasserstoffgehalten als 0,2 % durchzuführen, um eine Verfälschung der Ergebnisse durch Absorption der Abscheidungen an der Wand der Strömungsapparatur möglichst zu vermeiden. Zusätzlich wurde darauf verzichtet, die vollständige Bande zwischen etwa 380 und 390 nm aufzuzeichnen und diese anschließend zu integrieren. Stattdessen sollte die ausreichend schnell erfassbare maximale Intensität bei  $\lambda = 388,2 \text{ nm}$  als Maß für die Intensität herangezogen werden. Hierdurch konnten die Messzeiten kurz und damit die Wandabscheidung in Grenzen gehalten werden. Geht man davon aus, dass die Linienformen durch die Konzentrationsänderungen bei ansonsten gleich bleibenden Bedingungen kaum oder gar nicht beeinflusst werden, sollten die Maxima der Intensitäten auch proportional der integralen Peakintensität sein und der Fehler, der dadurch gemacht wird, relativ gering sein. Die Ergebnisse dieser Intensitätsmessungen der CN-Bande bei 388 nm in Abhängigkeit der verschiedenen Kohlenwasserstoffe sind in Abbildung 4.16 zusammengefasst dargestellt.

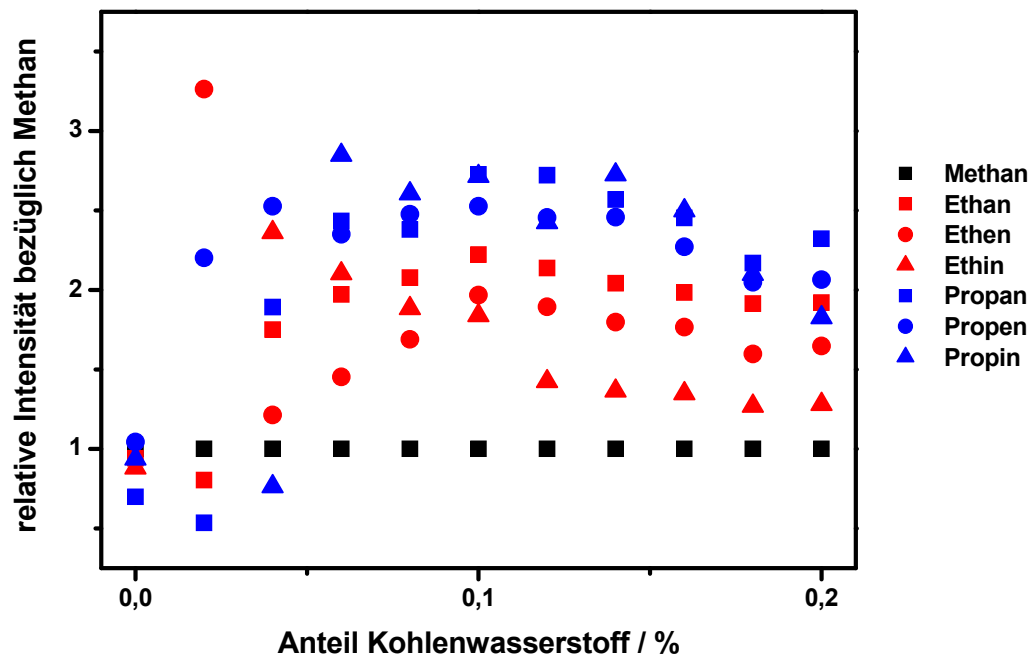




**Abbildung 4.16:** Peakhöhen des Maximums der CN-Bande bei  $\lambda = 388,2 \text{ nm}$  in einer Mikrowellenentladung mit 100 W Nennleistung bei einem Gesamtfluss von 500 sccm mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen in Stickstoff in Abhängigkeit von der Kohlenwasserstoffkonzentration.

Man erkennt deutlich, dass die Intensität der CN-Bande bei den höheren Kohlenwasserstoffen mit zwei beziehungsweise drei Kohlenstoffatomen pro Molekül höher ausfällt als bei Methan mit nur einem Kohlenstoffatom pro Molekül. Bei kleinen Mengen Kohlenwasserstoff kommt es zu Problemen mit dem Strömungsregler, was zu größeren Ungenauigkeiten führt, da diese erst ab 2% des maximal einstellbaren Gasflusses zuverlässig arbeiten (entspricht 0,04% Kohlenwasserstoff in diesen Messungen). Ebenso erkennt man ein Abflachen der Intensitätszunahme bei hohen Kohlenwasserstoffmengen im Falle der  $C_3$ -Spezies. Dies ist vermutlich auf die sehr schnelle Verunreinigung der Apparatur mit der deutlich sichtbaren braunen Abscheidung zurückzuführen, was sich bei den höheren Konzentrationen der Kohlenwasserstoffe praktisch nicht vermeiden ließ.

#### 4. Die Bildungskinetik von CN in Gasentladungen



**Abbildung 4.17:** Relative Peakhöhen der CN-Bande bei  $\lambda = 388,2$  nm aus Abbildung 4.16 normiert auf die Peakhöhen, die mit Methan in Stickstoff bei der jeweiligen Konzentration Kohlenwasserstoff erhalten wurden.

Um die Intensitäten, die mit den höheren Kohlenwasserstoffen erhalten wurden, mit der Intensität, die mit Methan bei gleicher Konzentration erhalten wurde, zu vergleichen, wurden in Abbildung 4.17 die Intensitäten auf die Peakhöhe normiert, die sich mit Methan ergab.

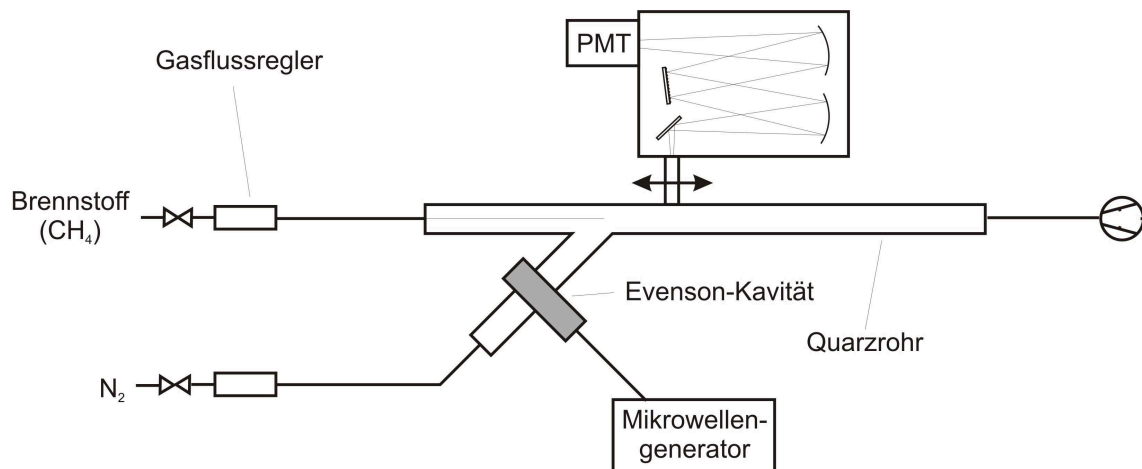
Zu erkennen ist, dass mit den  $C_2$ -Kohlenwasserstoffen tatsächlich auch eine etwa doppelt so hohe Intensität der CN-Bande zu beobachten ist als bei den Messungen mit Methan in Stickstoff. Nur die Messung mit Ethin zeigt bei hohen Konzentrationen größere Abweichungen, die vermutlich von der Instabilität der Mikrowellenentladung herrührt. Mit den  $C_3$ -Kohlenwasserstoffen wird jedoch die dreifache Intensität bezüglich der Messung mit Methan nicht ganz erreicht. Möglicherweise störte aber in diesen Experimenten die schnell auftretende Abscheidung der entstehenden stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoffe an den Innenwänden der Strömungsapparatur. Dennoch findet man Intensitäten, die deutlich höher liegen als mit den  $C_2$ -Kohlenwasserstoffen.

Trotz der zum Teil erheblichen experimentellen Schwierigkeiten konnten die Untersuchungen an Mikrowellenentladungen in Brennstoff-Stickstoff-Gemischen die Befunde der Zündfunken-Emissions-Spektroskopie bestätigen. Auch in den Mikrowellenentladungen findet man in den Grenzen der experimentell zugänglichen Bedingungen eine Korrelation zwischen der Intensität der CN-Emission bei  $\lambda = 388$  nm und der C-Atom-Konzentration der vorliegenden Gasmischung. Jedoch lagen die in diesen Experimenten verwendeten Kohlenwasserstoffkonzentrationen deutlich unter jenen, wie sie bei der technischen Anwendung der Zündfunken-Emissions-Spektroskopie im Motor vorliegen. Dass die Korrelation der CN-Emission mit dem Brennstoff-Luft-Verhältnis auch bei diesen Mikrowellenentladungen gefunden wird, ist insofern auch erstaunlich, als in den Mikrowellenentladungen bei weitem nicht die außerordentlich hohen Temperaturen erreicht werden dürften, wie dies beim Durchbruch eines Funkens der Fall ist. Eine vollständige Dissoziation in die Atome ist daher sehr unwahrscheinlich. Dennoch findet man unter vergleichbaren Bedingungen in Mikrowellenentladungen (in molekularem Stickstoff) beispielsweise Stickstoffatome, obwohl die (Rotations-)Temperatur nicht wesentlich höher liegt als 1000 K [68]. Die größeren und komplizierter aufgebauten Kohlenwasserstoffmoleküle werden jedoch nur schwerlich durch Mikrowellenentladungen, wie den hier verwendeten, vollständig in Atome dissoziieren und die Reaktionskinetik von Kohlenwasserstoffen in solchen Mikrowellenentladungen ist bis heute weitgehend unklar [69].

Um eventuell Hinweise darauf zu bekommen, ob etwa elektronisch angeregter Stickstoff oder gar freie Stickstoffatome verantwortlich für die Bildung von CN und dessen Lichtemission bei  $\lambda = 388$  nm sein könnten, wurde die Strömungsapparatur modifiziert. Die Zufuhr von Stickstoff einerseits und Kohlenwasserstoff andererseits wurde räumlich auf zwei separate Rohre getrennt. Hierdurch konnte der reine Stickstoff mittels Mikrowellenentladung angeregt werden und anschließend mit dem Brennstoff durch eine Y-förmige Anordnung der Teilabschnitte der Strömungsapparatur in Kontakt gebracht werden. Eine schematische Skizze dieses Aufbaus ist in Abbildung 4.18 dargestellt.

#### 4. Die Bildungskinetik von CN in Gasentladungen

---



**Abbildung 4.18:** Modifizierte Strömungsapparatur mit zwei Zugängen zur getrennten Anregung von Stickstoff.

Die Zugabe des Brennstoffs (Methan, CH<sub>4</sub>) erfolgte mittels Gasflussregler über eine Injektionsnadel direkt in einen Bereich, in dem ein Nachleuchten („pink afterglow“ [70]) des aktiven Stickstoffs zu sehen war. Es ist jedoch nicht gelungen, auf diese Weise eine Emission von CN bei  $\lambda = 388$  nm nachzuweisen. Eine indirekte Erzeugung und Anregung des CN im Zündfunken über den in größeren Mengen vorhandenen Stickstoff war somit in Mikrowellenentladungen nicht nachweisbar. Denkbar wäre, dass der Brennstoff durch Reaktionen mit freien Stickstoffatomen oder elektronisch angeregten Stickstoffmolekülen in CN-Radikale umgesetzt wird und die Emission bei  $\lambda = 388$  nm auf diese Weise verursacht wird. Auszuschließen ist ein solcher Mechanismus im Zündfunken aufgrund dieser Ergebnisse zwar nicht, jedoch erscheint dies eher unwahrscheinlich.

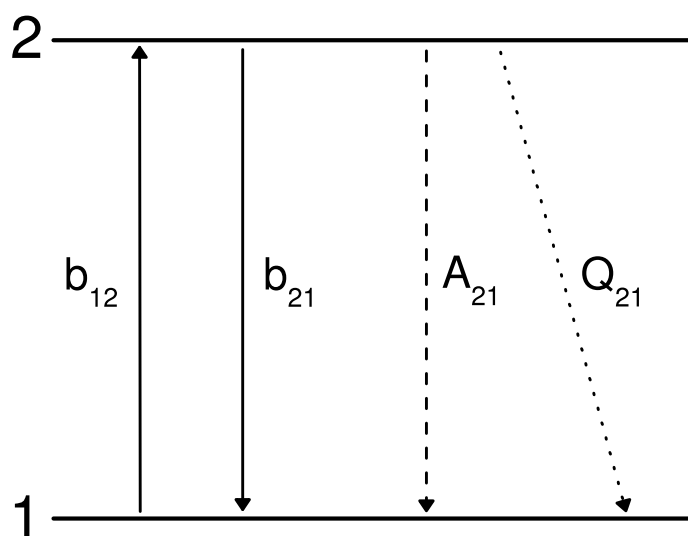
## 5. Die Reaktionen von OH mit Diacetylen und Vinylacetylen

Hydroxyl-Radikale (OH) stellen ein wichtiges Oxidationsmittel in der Atmosphäre und bei der Verbrennung dar [71-74]. Neben den Radikalkettenreaktionen, bei denen OH-Radikale als wichtige Kettenträger fungieren, ist auch die direkte Addition der OH-Radikale an Mehrfachbindungen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen von großer Bedeutung. Aus der Atmosphäre werden hierdurch unter anderem potentielle Treibhausgase entfernt. Bei Verbrennungsprozessen werden zum Beispiel nach Addition von OH an  $\pi$ -Bindungen durch die anschließende Umlagerung und CO-Abspaltung Spezies abgebaut, die als Grundbausteine bei der Rußbildung angesehen werden. Insbesondere ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie Acetylen ( $C_2H_2$ ) und deren Homologe, wie beispielsweise Diacetylen ( $C_4H_2$ ) und Vinylacetylen ( $C_4H_4$ ), tragen in besonderem Maße zur Rußbildung bei und sind daher unerwünschte Nebenprodukte bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen. Da sich jedoch diese Nebenprodukte bei Verbrennungsprozessen nicht vermeiden lassen, muss auch deren Oxidation durch Reaktionen wie beispielsweise die Addition von OH-Radikalen sichergestellt werden, möchte man die Bildung von Schadstoffen wie Ruß unterbinden. Voraussetzung für die gezielte Einflussnahme auf die Produktverteilung bei Verbrennungsprozessen ist die genaue Kenntnis der Geschwindigkeitskonstanten zugrunde liegender Reaktionen. Für die experimentelle Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten von Reaktionen mit OH-Radikalen steht mit der laserinduzierten Fluoreszenz eine geeignete Nachweismethode zur Verfügung, mit welcher im Rahmen dieser Arbeit die Reaktionen  $OH + C_4H_2$  und  $OH + C_4H_4$  untersucht wurden.

## 5.1. Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF)

Fluoreszenz ist die spinerlaubte spontane Emission von Strahlung durch ein Teilchen, das bei diesem Prozess aus einem Rotations-Schwingungs-Niveau eines elektronisch angeregten Zustands in ein Rotations-Schwingungs-Niveau eines tiefer liegenden elektronischen Zustands übergeht. Die vorherige Anregung der Teilchen lässt sich bequem und gezielt mit Hilfe eines Lasers erreichen und man spricht dann von laserinduzierter Fluoreszenz.

Eine Beschreibung der zugrunde liegenden Prozesse bei der laserinduzierten Fluoreszenz und deren Anwendung für kinetische Untersuchungen findet sich beispielsweise in [75] und wird in Anlehnung an diese im Folgenden anhand eines Zwei-Niveau-Systems erörtert. In Abbildung 5.1 ist ein solches Zwei-Niveau-System mit den relevanten Übergängen schematisch dargestellt.



**Abbildung 5.1:** Zwei-Niveau-Modell zur qualitativen Beschreibung der laserinduzierten Fluoreszenz. Entnommen aus [76].

Durch eingestrahktes Laserlicht kann das System einerseits durch (induzierte) Absorption aus dem Grundzustand (1) in den angeregten Zustand (2), andererseits aber auch durch induzierte Emission aus dem angeregten Zustand in den Grundzustand

gebracht werden. Für die Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung dieser Prozesse erhält man mit den Einsteinkoeffizienten für die induzierte Absorption beziehungsweise Emission  $B_{12}$  und  $B_{21}$  den folgenden Ausdruck:

$$b_{ij} = \frac{B_{ij} \cdot I_v}{c}, \quad (5.1)$$

wobei  $I_v$  die spektrale Intensität des eingestrahnten Laserlichts und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit ist.

Darüber hinaus werden die spontane Emission mit dem Einsteinkoeffizienten  $A_{21}$  und die stoßinduzierten, strahlungslosen Verlustprozesse mit der Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung  $Q_{21}$  berücksichtigt. Innerhalb dieses einfachen Modells ergibt sich dann für das Geschwindigkeits-Zeit-Gesetz:

$$\frac{dN_2}{dt} = -\frac{dN_1}{dt} = N_1 b_{12} - N_2 (b_{21} + A_{21} + Q_{21}) \quad (5.2)$$

Geht man davon aus, dass sich vor dem Laserpuls alle Moleküle im Grundzustand befinden und definiert man die charakteristische Sättigungsintensität  $I_{sat}$

$$I_{sat} = \frac{A_{21} + Q_{21}}{B_{12} + B_{21}} \cdot c, \quad (5.3)$$

die das Verhältnis von spontanen und stoßinduzierten zu strahlungsinduzierten Prozessen wiedergibt, so lässt sich zeigen, dass die Fluoreszenzintensität  $F$  proportional zur Besetzungszahl des angeregten Zustands und proportional zum Einsteinkoeffizienten der spontanen Emission ist:

$$F \propto N_1(t=0) \frac{B_{12}}{B_{12} + B_{21}} \frac{1}{1 + \frac{I_{sat}}{I_v}} A_{21} \quad (5.4)$$

Demnach ist die Fluoreszenz-Intensität im Grenzfall kleiner Laserintensitäten ( $I_v \ll I_{sat}$ ) proportional zum Verhältnis  $I_v / I_{sat}$ :

$$F \propto N_1(t=0) \frac{B_{12}}{B_{12} + B_{21}} \frac{I_v}{I_{sat}} A_{21}, \quad (5.5)$$

während die Fluoreszenz-Intensität im anderen Grenzfall sehr hoher Laserintensität ( $I_v \gg I_{sat}$ ) unabhängig von diesem Verhältnis ist:

$$F \propto N_1(t=0) \frac{B_{12}}{B_{12} + B_{21}} A_{21} \quad (5.6)$$

Damit haben weder Schwankungen der eingestrahnten Laserintensität noch stoßinduzierte Quenchprozesse einen Einfluss auf die resultierende Fluoreszenz-Intensität. Der Einsatz ineffizienter Stoßpartner wie zum Beispiel Helium als Badgas führt auf Grund kleinerer  $Q_{21}$  zu kleineren  $I_{sat}$ . Dies verbessert die Empfindlichkeit der Messmethode und erlaubt zudem höhere Badgaskonzentrationen.

Für die Untersuchung von chemischen Reaktionen sollte allerdings die Intensität des Anregungslasers nicht zu hoch gewählt werden, weil hierdurch auch schwach gebundene Addukte gegebenenfalls photolysiert werden können. Wird beispielsweise wie in dieser Arbeit eine Additionsreaktion durch laserinduzierte Fluoreszenz eines der Edukte verfolgt und dabei versehentlich auch das gebildete Addukt photolysiert, ist die ermittelte Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion zu klein. Durch Variation der Intensität des Anregungslasers kann die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Laserintensität überprüft werden. Auch wird man im Falle einer Photolyse des Reaktionsproduktes ein unvollständiges Abreagieren der Edukte beobachten.

Sollen mit Hilfe der laserinduzierten Fluoreszenz absolute Konzentrationen bestimmt werden, so müssen komplexere Modelle als das stark vereinfachte Zwei-Niveau-System bemüht werden [75, 77]. Aufgrund der in der vorliegenden Arbeit zunutze gemachten Reaktionsbedingungen pseudo-erster Ordnung ist jedoch die Kenntnis der absoluten Konzentrationen ohne Bedeutung, da hierdurch für die Auswertung der Experimente die Kenntnis des Intensitätsverhältnisses  $I(t)/I_0$  ausreichend ist.



## 5.2. Experimenteller Aufbau

Die in dieser Arbeit für die Untersuchung der Reaktionen von OH mit  $C_4H_2$  und  $C_4H_4$  verwendete Apparatur (siehe Abbildung 5.2) besteht im Wesentlichen aus einem quasistationären Strömungsreaktor aus Edelstahl (RGT 601) und ist ausgelegt für Drücke bis zu 1000 bar. Gemessen wird der Druck mittels eines Druckaufnehmers (tecsis, Typ 3382.087.001), mit dem Drücke bis 600 bar gemessen werden können. Ein Widerstandsdraht (Pyrolon-M,  $16 \Omega m^{-1}$ ), der um die Messzelle gewickelt ist, ermöglicht das Aufheizen der Zelle auf Temperaturen bis 800 K.

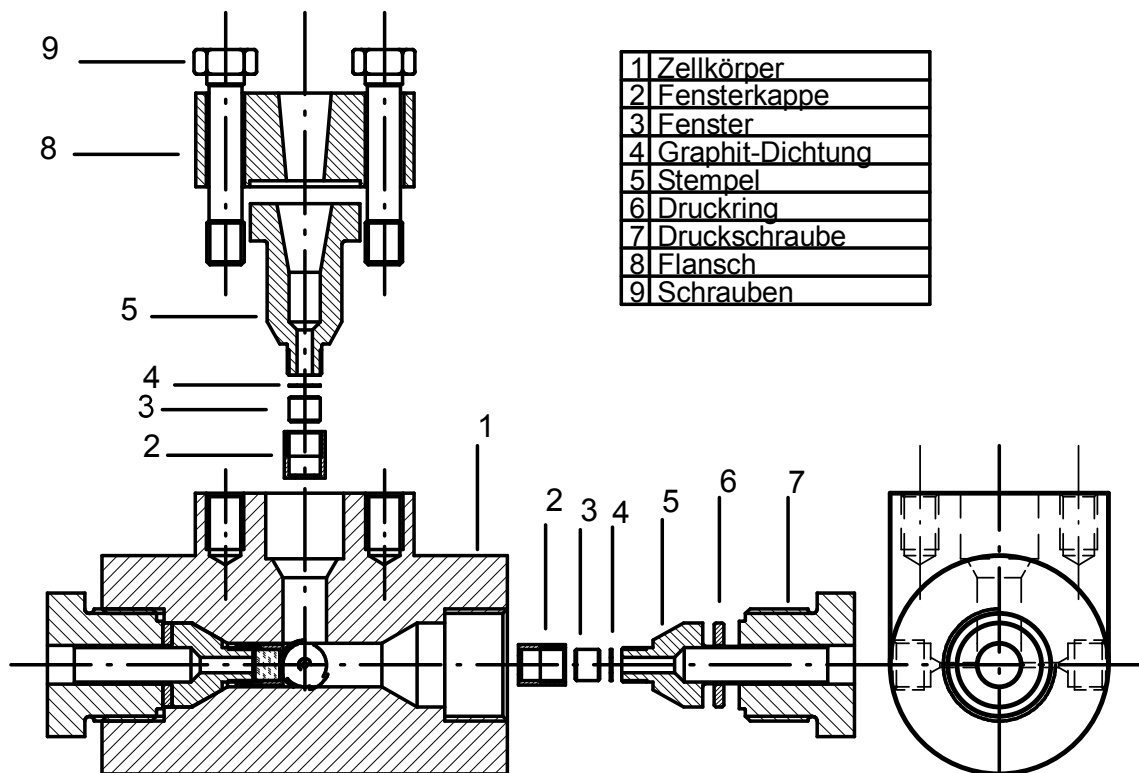


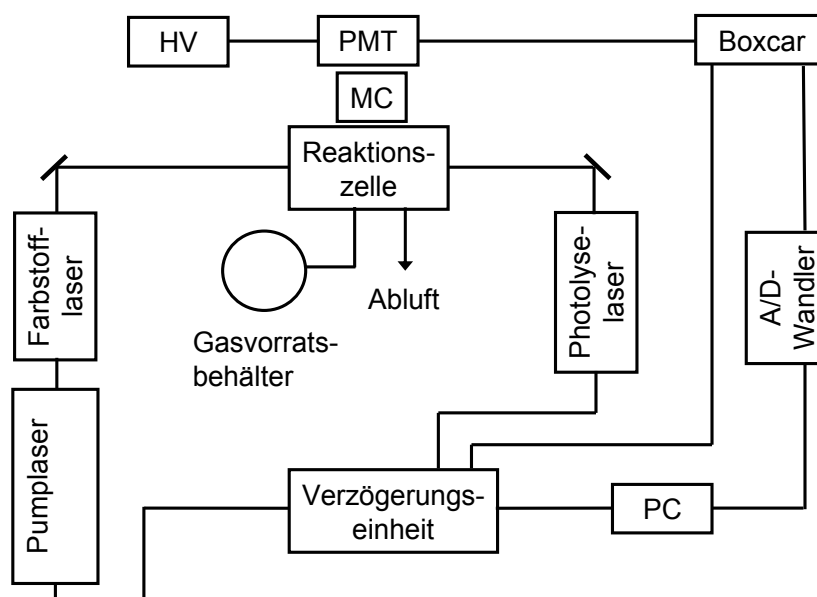
Abbildung 5.2: Aufbau der Messzelle. Entnommen aus [76]

Senkrecht zur Zeichenebene in Abbildung 5.2 durchströmt die Reaktionsmischung die Messzelle und wird durch Wandkontakt in der wenige Millimeter messenden Zuleitung auf die gewünschte Temperatur gebracht. Über Thermoelemente (NiCr-Ni) in Zu- und Ableitung erfolgt die Temperaturmessung des Gases. Insbesondere bei höheren

## 5. Die Reaktionen von OH mit Diacetylen und Vinylacetylen

---

Temperaturen erreicht die Reaktionsmischung beim Durchströmen der Zelle nicht ganz die Temperatur der umgebenden Stahlwand, und es wird ein Temperaturgradient von bis zu 20 K gemessen. Senkrecht zum Gasstrom befinden sich zwei gegenüberliegende Photolysefenster aus Suprasil 1 (in Abbildung 5.2 rechts und links). Über diese kann ein Vorläufer für Radikale photolysiert und die erzeugten Radikale mit einem antiparallelen Laserstrahl resonant angeregt werden. Die Fluoreszenz der angeregten Radikale kann dann über ein drittes Fenster (Suprasil 1), welches senkrecht zu den Laserstrahlen angebracht ist (in Abbildung 5.2 oben), beobachtet werden. Das Fluoreszenzlicht gelangt durch einen Monochromator (Zeiss, M4 QIII) auf den Photomultiplier (Hamamatsu, R212) und wird von diesem in ein elektronisches Signal umgewandelt. Letzteres wird nach Verstärkung (Stanford Research Systems, SR240) über ein vorgegebenes Zeitfenster integriert (Stanford Research Systems, SR250) und über einen A/D-Wandler (Stanford Research Systems, SR245) digitalisiert und an den Rechner (PC) übertragen. In Abbildung 5.3 ist eine schematische Übersicht des experimentellen Aufbaus wiedergegeben.



**Abbildung 5.3:** Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus. Entnommen aus [76].  
Abkürzungen: HV: Hochspannungsversorgung; PMT: Photomultiplier; MC: Monochromator; Boxcar: Verstärker- und Integrationseinheit; PC: Rechner.

Die Steuerung des gesamten Experiments erfolgt mit Hilfe eines in diesem Arbeitskreis geschriebenen *LabView*-Programms. Über dieses wird auch die Verzögerungseinheit (Stanford Research Systems, DG 535) initialisiert, die den Zeitversatz der Laserpulse sowie den Zeitpunkt der Signalerfassung durch den Boxcar-Integrator vorgibt. Um die erwünschten Intensitäts-Zeit-Profile zu erhalten, wird der Zeitversatz der Laserpulse durch das Messprogramm entsprechend der vom Benutzer vorgenommenen Eingaben variiert und zum jeweiligen Zeitpunkt die gesamte integrierte Fluoreszenzintensität nach Anregung der OH-Radikale erfasst. Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses werden in der Regel zehn Einzelmessungen gemittelt und erst danach jeweils der Zeitversatz der Laserpulse geändert.

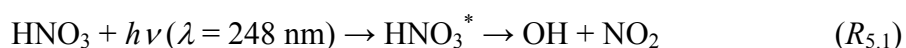
Der Photolyselaser (Lambda Physik, Compex 102) war für alle Messungen im Rahmen dieser Arbeit ein mit einer Kr/F<sub>2</sub>-Mischung als Lasermedium beschickter (KrF,  $\lambda = 248$  nm) Excimer-Laser. Der Nachweis der OH-Radikale erfolgte durch nichtresonante Anregung bei  $\lambda = 281,9$  nm mittels eines Farbstofflasers (Lambda Physik, ScanMate 2E) und dem Farbstoff Coumarin 153 gelöst in Methanol. Angeregt wird der Farbstoff durch einen weiteren Excimer-Laser (Lambda Physik, Compex 102), der mit einer Xe/HCl-Mischung (XeCl,  $\lambda = 308$  nm) befüllt ist. Die Fluoreszenz der OH-Radikale wurde bei  $\lambda = (308 \pm 7,5)$  nm detektiert.

### 5.3. Erzeugung und Detektion von OH-Radikalen

Um Reaktionen von OH-Radikalen untersuchen zu können, wird ein geeigneter Vorläufer für die instantane Erzeugung dieser OH-Radikale benötigt. Dieser muss ausreichend stabil sein, dass man ihn über eine gewisse Zeit im Labor handhaben kann und einen ausreichenden Dampfdruck aufweisen, damit die gewünschten Gasmischungen hergestellt werden können. Im Falle von Untersuchungen bei Temperaturen, die nicht signifikant von der Zimmertemperatur abweichen, kommt eine thermische Zersetzung des Vorläufers auf Grund der hinreichenden Stabilität nicht in

Frage und es muss auf die photolytische Zersetzung zurückgegriffen werden. Gesucht ist also eine Substanz, die einen ausreichend großen Absorptionsquerschnitt bei gut zugänglichen Wellenlängen aufweist und mit möglichst hoher Quantenausbeute in das gewünschte Radikal zerfällt. Darüber hinaus sollte das zwangsläufig gebildete Nebenprodukt der Photolyse idealerweise eine geringe Reaktivität aufweisen.

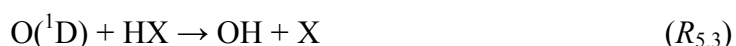
Eine häufig als Vorläufer für OH-Radikale verwendete Substanz, welche die aufgeführten Bedingungen weitgehend erfüllt, ist wasserfreie, reine Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ). Die Anregung mit Strahlung der Wellenlänge  $\lambda = 248 \text{ nm}$  führt mit sehr hohen Quantenausbeuten zur Dissoziation in OH und  $\text{NO}_2$  [79, 80]:



Die genaue Kenntnis der Quantenausbeute ist im Falle der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente auf Grund der Bedingungen pseudo-erster Ordnung von untergeordneter Bedeutung. Ein möglicher konkurrierender Zerfallskanal ist jedoch die Bildung von O-Atomen [79, 80]:



Insbesondere  $\text{O}(^1\text{D})$ -Radikale sind bekannt dafür, sehr schnell mit wasserstoffhaltigen Spezies zu reagieren [81]:



Wahrscheinlichster Reaktionspartner ist im Falle der in dieser Arbeit untersuchten Systeme der entsprechende Kohlenwasserstoff, also Diacetylen oder Vinylacetylen. Da diese jedoch unter den experimentellen Bedingungen in sehr viel höheren Konzentrationen vorliegen und bei dieser Reaktion ohnehin wiederum OH-Radikale erzeugt werden, spielen diese Konkurrenzprozesse hier keine Rolle. Daher wird davon ausgegangen, dass die Photolyse von reiner Salpetersäure bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 248 \text{ nm}$  eine geeignete Technik ist, um OH-Radikale auf einer hinreichend kurzen Zeitskala zu erzeugen, um die Reaktionen von OH mit Diacetylen beziehungsweise Vinylacetylen zu untersuchen.

Um die Reinheit der verwendeten Salpetersäure zu gewährleisten, wurde diese im Rahmen dieser Arbeit jeweils frisch durch Umsetzung von sorgfältig getrocknetem Kaliumnitrat mit ebenfalls sorgfältig entgaster konzentrierter Schwefelsäure und anschließender Vakuumdestillation gewonnen.

Der Nachweis der OH-Radikale erfolgt durch Anregung von  $X^2\Pi_i$  ( $v = 0$ ) nach  $A^2\Sigma^+$  ( $v = 1$ ) mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 281,9$  nm und Detektion der Fluoreszenz von  $A^2\Sigma^+$  ( $v = 0$ ) nach  $X^2\Pi_i$  ( $v = 0, 1$ ) bei  $\lambda = (308 \pm 7,5)$  nm.

Unter den experimentellen Bedingungen wurde für die durch Photolyse aus  $\text{HNO}_3$  erzeugten OH-Radikale ohne zusätzlichen Reaktionspartner eine scheinbare Lebensdauer von etwa  $\tau = 0,1$  ms gemessen, womit die Voraussetzungen für die Untersuchung von Reaktionen auf einer Zeitskala im Mikrosekundenbereich ( $\tau \approx 5$   $\mu\text{s}$ ) gegeben sind.

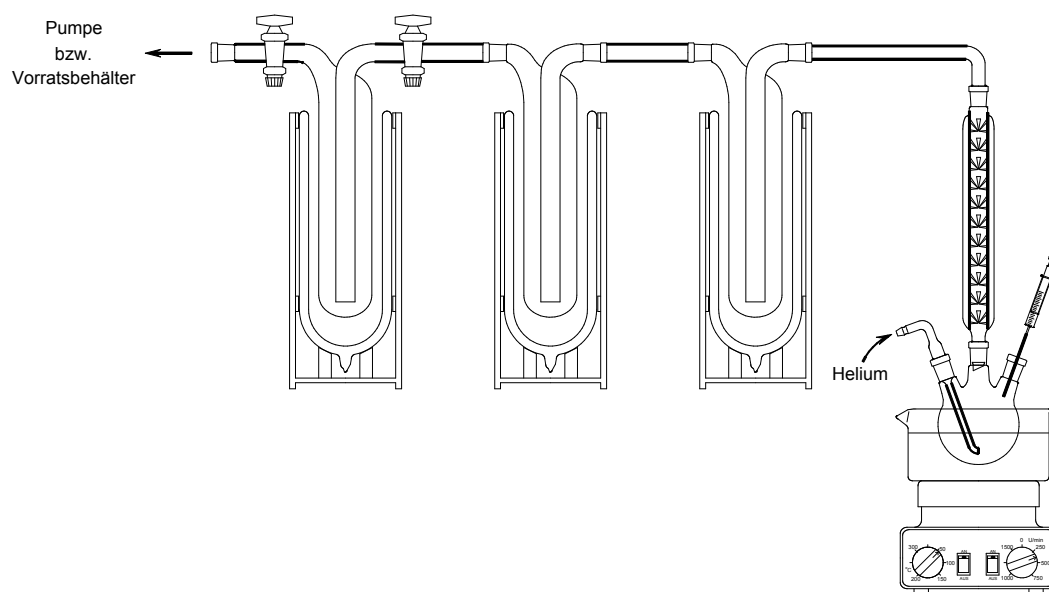
### 5.4. Synthese von $\text{C}_4\text{H}_2$ und $\text{C}_4\text{H}_4$

Die Synthese von Diacetylen ( $\text{C}_4\text{H}_2$ ) und Vinylacetylen ( $\text{C}_4\text{H}_4$ ) erfolgte im Wesentlichen nach der Vorschrift von Brandsma [78] durch Dehydrohalogenierung von 1,4-Dichloro-2-buten beziehungsweise 1,4-Dichloro-2-butin. Dabei wird unter starkem Rühren der Chlorkohlenwasserstoff tropfenweise in ein stark mit Kaliumhydroxid alkalisiertes Lösungsmittel gegeben. Das gasförmige Produkt wird mittels eines Heliumstroms durch drei aufeinander folgende Kühlfallen transportiert und dort letztlich einkondensiert. In Abbildung 5.4 ist die hierfür verwendete Apparatur schematisch dargestellt.

In einem 250 ml Dreihalskolben werden die Lösungsmittel und das Kaliumhydroxid vorgelegt und durch ein Ölbad auf etwa 50 °C gebracht. Als Lösungsmittel werden im Falle der Diacetylsynthese Wasser mit etwa 10 % Dimethylsulfoxid und für die

## 5. Die Reaktionen von OH mit Diacetylen und Vinylacetylen

---



**Abbildung 5.4:** Synthese-Apparatur für die Herstellung von Diacetylen und Vinylacetylen.

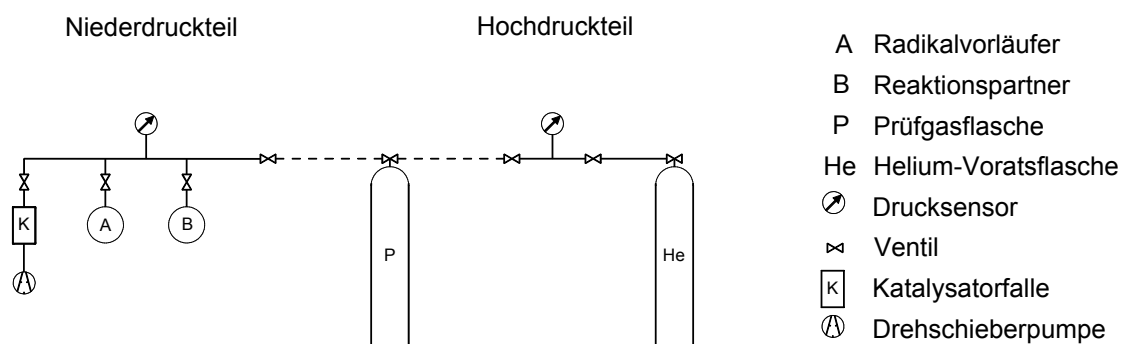
Vinylacetylen synthese Ethylenglykol mit etwa 10 % Ethylenglykolbutylether verwendet. Der Heliumstrom wird durch eine Zuleitung über einen der Hälse des Kolbens aufrechterhalten. Das Zutropfen des Chlorkohlenwasserstoffs erfolgt mittels einer Spritze mit Kanüle durch ein Septum auf einem der Kolbenhälse. Eine Vigreux-Kolonnen dient dazu, etwaige Lösungsmittelspritzer und -dämpfe weitgehend zurückzuhalten. Die erste der darauf folgenden Kühlfallen hat durch eine Eis/Kochsalz-Mischung eine Temperatur von etwa  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , wodurch letzte mitgeschleppte Lösungsmittelreste auskondensiert werden. In Aceton gelöstes Trockeneis hält die zweite der Kühlfallen auf knapp  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  und dient dem Auskondensieren von eventuell verschlepptem unvollständig umgesetzt, (einfach-) chloriertem Kohlenwasserstoff. Schließlich wird in der dritten, mit flüssigem Stickstoff auf knapp  $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlten, Kühlfalle das gewünschte Produkt ausgefroren. Diese letzte Kühlfalle ist mit zwei Hähnen versehen, die nach der vollständigen Zugabe des Edukts zunächst geschlossen werden. Durch Abnahme des Septums auf dem Reaktionskolben wird für Druckausgleich gesorgt. Das zusammen mit dem Produkt in der Kühlfalle befindliche Helium wird dann durch sorgfältiges Evakuieren entfernt. Ein bereits sorgfältig evakuierter 2 Liter Rundhalskolben mit Vakuumschlauch ist ebenfalls an die Vakuumlinie

mit angeschlossen und dient der späteren Aufnahme des bei Zimmertemperatur gasförmigen Produkts. Hierzu wird ein Ventil zur Vakuumpumpe geschlossen und daraufhin das Dewar-Gefäß mit dem flüssigen Stickstoff entfernt, woraufhin das Produkt langsam auftaut und schließlich verdampft. Die Kochpunkte liegen bei  $T = 10\text{ °C}$  im Falle des Diacetylen und bei etwa  $T = 0\text{-}6\text{ °C}$  im Falle des Vinylacetylen.

Da sowohl Diacetylen als auch Vinylacetylen zur explosionsartigen Zersetzung neigen, ist der Rundkolben zur Aufbewahrung dieser Produkte in einer geeigneten reichlich mit Styropor befüllten Holzkiste untergebracht. Eine Plexiglas-Schutzscheibe dient des Weiteren als Splitterschutz bei einer möglichen Explosion während der Durchführung der Synthese.

## 5.5. Herstellung der Reaktionsmischungen

Die für die Experimente benötigten Reaktionsmischungen werden in einem eigens hierfür aufgebauten Mischsystem gefertigt, das in Abbildung 5.5 schematisch dargestellt ist.



**Abbildung 5.5:** Mischsystem für die Herstellung der Reaktionsmischungen

Über dieses werden die hierfür zur Verfügung stehenden Prüfgasflaschen (Messer Griesheim, 45 l, 300 bar, electropoliert) mit der gewünschten Reaktionsmischung befüllt. Um dem großen Druckbereich bei der Herstellung der Reaktionsmischungen

gerecht zu werden, ist die Apparatur in einen Niederdruckteil und einen Hochdruckteil aufgeteilt.

Der Niederdruckteil besteht im Wesentlichen aus einem Edelstahlrohr mit mehreren Anschlüssen (KF 16), das mittels einer Drehschieberpumpe (Alcatel, 2021 SD) evakuiert wird. Eine zwischengeschaltete Katalysatorfalle (Balzers, URB 025) verhindert das Eindringen von Öldämpfen aus der Pumpe in das Mischsystem. Ein angeschlossener Membran-Drucksensor (mks, Baratron 626BX21MDE) dient zur Druckmessung und ist für Drücke bis 20 mbar ausgelegt. Zunächst wird die zu befüllende Prüfgasflasche über diesen Niederdruckteil auf Drücke kleiner  $10^{-2}$  mbar evakuiert. Um eine sorgfältige Entleerung der Flasche sicher zu stellen, wird sie hierfür mehr als 12 Stunden evakuiert. Nach Abklemmen der Drehschieberpumpe bleibt bei ausreichender Entleerung der Druck über mehrere Minuten unterhalb  $10^{-2}$  mbar, was ein darauf folgendes exaktes Befüllen der Flasche ermöglicht. Die gewünschten Bestandteile (mit hinreichendem Dampfdruck) der Reaktionsmischung werden dann durch langsame Zugabe in die Flasche gefüllt und die jeweiligen Partialdrücke mittels des Drucksensors bestimmt.

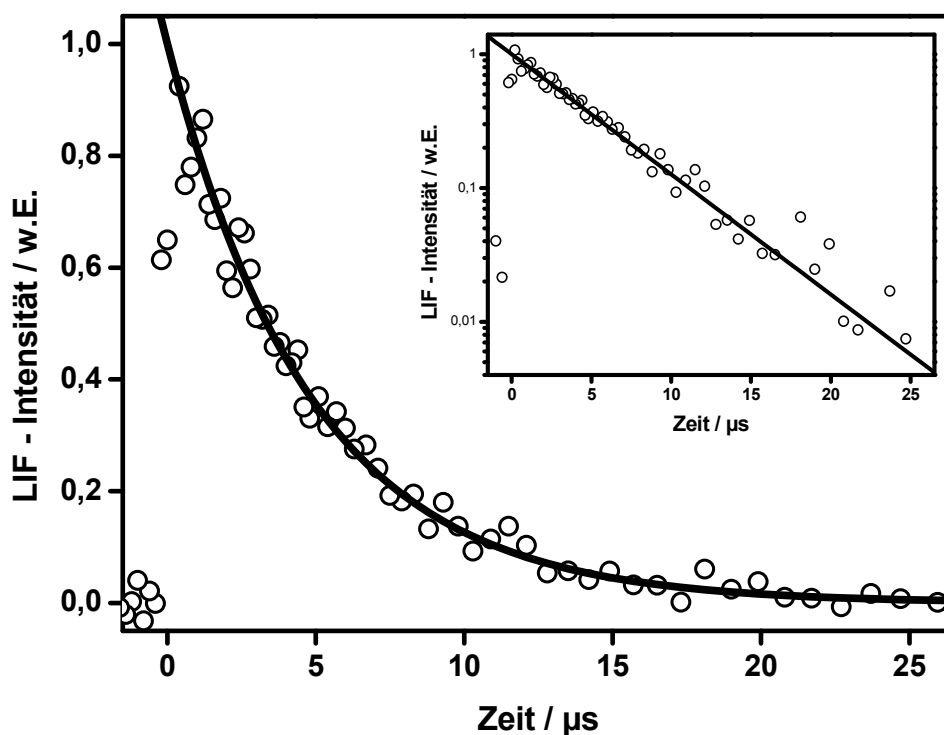
Die frisch mit den Reaktanten befüllte Flasche wird unmittelbar darauf an den Hochdruckteil angeschlossen, welcher in dieser Arbeit ausschließlich zum Befüllen der Flaschen mit dem Badgas Helium diente. Hierfür wird die Flasche unter langsam ausströmendem Helium angeschlossen und dann durch Öffnen des Flaschenventils auf den gewünschten Enddruck mit Helium befüllt. Der Fülldruck wird dann nach dem Schließen der Heliumflasche mittels eines Membran-Drucksensors (mks, Baratron 750B25MFA2GA) für Drücke bis 200 bar bestimmt. Um eine vollständige Durchmischung der Flaschenfüllung zu gewährleisten werden die frisch gefertigten Mischungen ebenfalls mehr als 12 Stunden gelagert und der tatsächliche Enddruck ein weiteres mal überprüft.

Da in den Messungen mit auf diese Weise zubereiteten Mischungen keine Abhängigkeit der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten vom Füllgrad der Flasche beobachtet wurde, wird von einer vollständigen Durchmischung der so bereiteten Reaktionsmischungen ausgegangen.



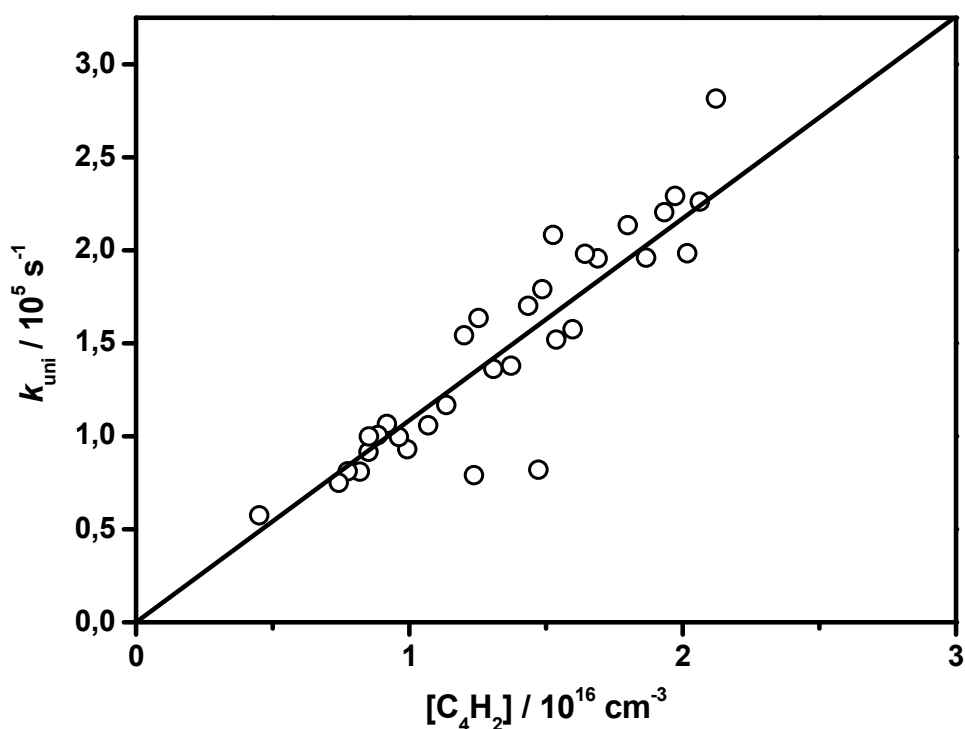
## 5.6. Die Reaktion $\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_2 \rightarrow \text{Produkte}$

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Reaktionsmischungen wurden so hergestellt, dass die Konzentration der durch Laserphotolyse erzeugten OH-Radikale sehr viel kleiner als die Konzentration von Diacetylen ist. Damit vereinfacht sich die Reaktionskinetik der bimolekularen Reaktionen zu einer Kinetik pseudo-erster Ordnung und man beobachtet in den Experimenten eine monoexponentielle Abnahme der OH-Radikalkonzentration bzw. der dazu proportionalen Fluoreszenzintensität. Ein typisches Intensitäts-Zeit-Profil, wie es bei den Experimenten erhalten wird, ist in Abbildung 5.6 beispielhaft für die Reaktion  $\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_2$  bei 290 K dargestellt.



**Abbildung 5.6:** Intensitäts-Zeit-Profil der OH-LIF Intensität für die Reaktion  $\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_2$  bei 290 K und 6,7 bar mit angepasster pseudo-erster Ordnung Geschwindigkeitskonstante  $k_{uni} = 2,05 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ .

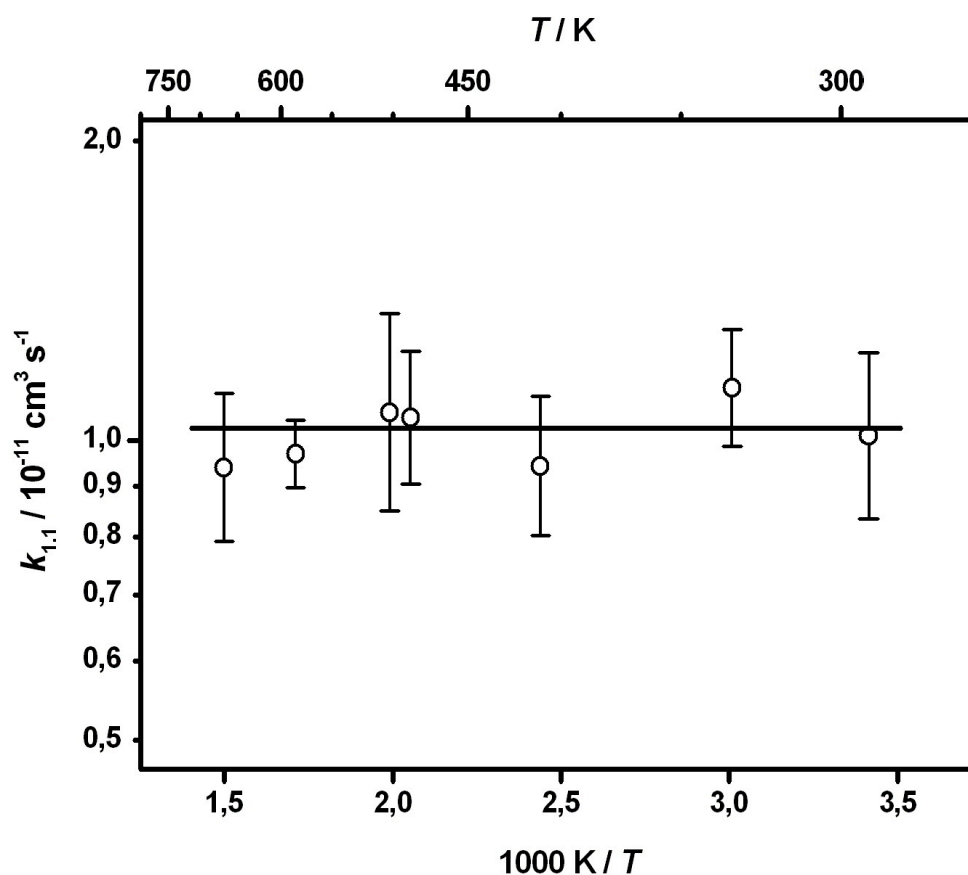
Aufgrund der Kinetik pseudo-erster Ordnung ist die genaue Kenntnis der tatsächlichen OH-Konzentration nicht notwendig. Die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung der bimolekularen Reaktion erhält man durch Division der Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung durch die unter den Reaktionsbedingungen vorherrschende Konzentration des betreffenden Reaktionspartners. Trägt man demnach die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung  $k_{uni}$  für eine bestimmte Temperatur gegen die Konzentration des Reaktionspartners auf, sollte sich ein linearer Zusammenhang ergeben, wie in Abbildung 5.7 beispielhaft für die Messwerte der Reaktion  $\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_2$  bei 490 K gezeigt ist.



**Abbildung 5.7:** Gemessene Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung aufgetragen gegen die Diacetylen-Konzentration für die Reaktion  $\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_2$  bei 490 K.

Eine systematische Abweichung von diesem linearen Zusammenhang wäre gleichbedeutend mit einer Abweichung von der Voraussetzung für eine Kinetik pseudo-erster Ordnung.

Die Reaktion von Hydroxyl-Radikalen mit Diacetylen wurde in einem Temperaturbereich von 290 K bis 670 K und bei Drücken zwischen 3 bar und 30 bar untersucht. Eine Übersicht der Messergebnisse ist in Abbildung 5.8 in einem Arrhenius-Diagramm wiedergegeben.



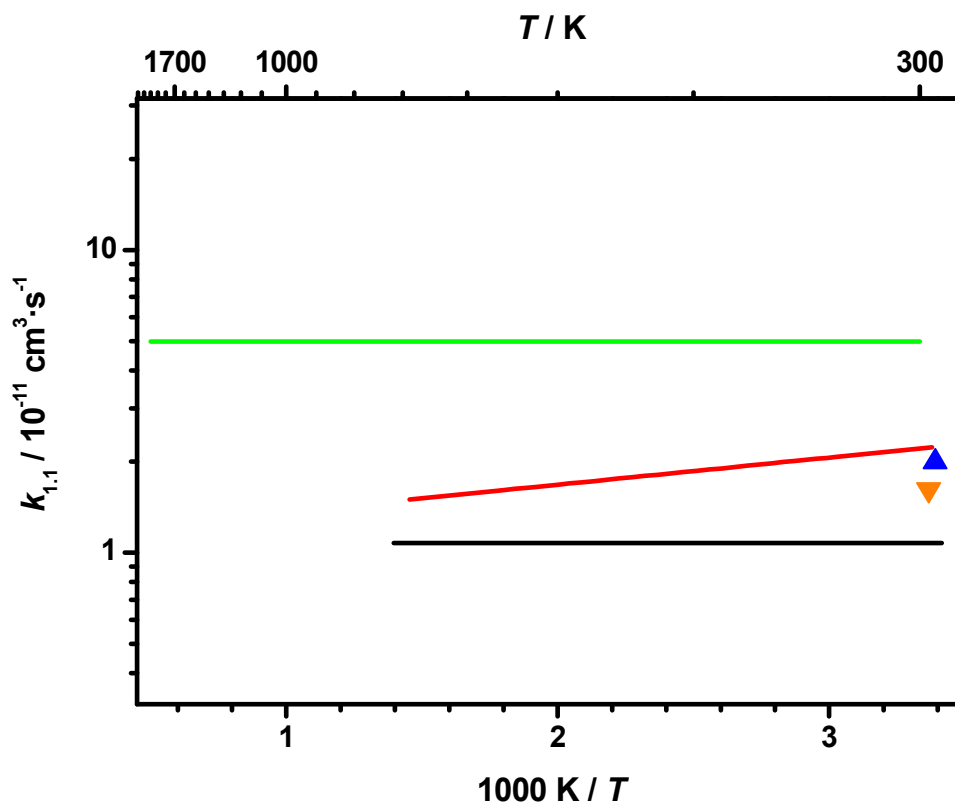
**Abbildung 5.8:** Arrhenius-Diagramm für die Messergebnisse der Reaktion  $\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_2$ . Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Messpunkte bei ähnlichen Temperaturen ( $\pm 7 \text{ K}$ ) zu einem Punkt im Diagramm zusammengefasst. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung der Mittelung wieder.

Insgesamt wurden hierfür 150 Einzelmessungen durchgeführt, die im Anhang 7.1 tabellarisch aufgeführt sind. Zur besseren Anschaulichkeit sind die Mittelwerte der Messergebnisse für bestimmte Temperaturen mit der jeweiligen Standardabweichung der Mittelung in diesem Diagramm dargestellt. Innerhalb der Fehlergrenzen des Experiments sind weder eine Temperatur- noch eine Druckabhängigkeit feststellbar.

Die in Abbildung 5.8 als waagrechte schwarze Linie eingezeichnete durchschnittliche Geschwindigkeitskonstante ergibt sich zu:

$$k_{1,1}(T) = (1,0 \pm 0,3) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad (5.7)$$

Dieses Ergebnis ist im Arrhenius-Diagramm in Abbildung 5.9 im Vergleich mit den Ergebnissen anderer experimenteller Arbeiten und indirekt bestimmten Geschwindigkeitskonstanten für diese Reaktion dargestellt.



**Abbildung 5.9:** Arrhenius-Diagramm zur Übersicht über experimentell und indirekt bestimmte Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion  $\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_2$ . Ergebnisse der vorliegenden Arbeit (schwarze Linie), Perry [83] (rote Linie), Bartels et al. [84] (blaues Dreieck), Atkinson et al. [85] (oranges Dreieck), Warnatz [86] (grüne Linie).

Warnatz schätzte die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion durch Modellierung brennstoffreicher Verbrennungen ab [86]. Der von ihm angegebene Wert für die Geschwindigkeitskonstante  $k_{1,1}(T) = 5,0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  ist um einen Faktor 5 größer als der in der vorliegenden Arbeit erhaltene Wert.

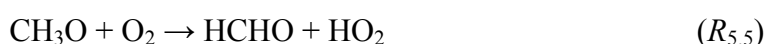
In einer experimentellen Arbeit von Perry wurde die Reaktion durch resonante Absorptionsspektroskopie der OH-Radikale verfolgt [83]. Diese wurden in der Reaktionszelle mittels VUV-Blitzlicht-Photolyse aus Wasser erzeugt. Der Partialdruck des Wassers in der Reaktionszelle lag bei etwa 0,1 mbar. Als Badgas wurde Argon verwendet. Mit Diacetylenkonzentrationen von  $[C_4H_2] = (0,2-1,8) \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  wurden pseudo-erster Ordnung Geschwindigkeitskonstanten von  $k_{uni} = 50-350 \text{ s}^{-1}$  erhalten. Die Messungen erstreckten sich über einen Temperaturbereich von 296 K bis 688 K bei Drücken von 67 mbar und 133 mbar. Die erhaltene Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion  $R_{1,1}$  wird mit  $k_{1,1}(T) = 1,11 \times 10^{-11} \exp(1,72 \pm 1,26 \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  angegeben und ist damit um einen Faktor 1,4 bis 2,1 größer als die aus den Messungen der vorliegenden Arbeit erhaltene. Da in der Arbeit von Perry in gaschromatographischen Analysen (FID-GC) der Reaktionsmischungen vor und nach der Reaktion keine Hinweise auf Verunreinigungen oder Nebenreaktionen gefunden wurden, wurde ein sehr kleiner Fehler von 6% für die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten angenommen. In Anbetracht des sehr reaktiven OH-Radikals und den in der Arbeit von Perry bestimmten Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung, die um drei Größenordnungen kleiner sind als die in der vorliegenden Arbeit gemessenen, können jedoch Nebenreaktionen als mögliche Ursache für die Diskrepanz zwischen der Arbeit von Perry und der vorliegenden Arbeit nicht ausgeschlossen werden. So könnten etwa Reaktionen an der Wand der Messzelle durch gaschromatographische Analysen der Reaktionsmischungen vor und nach der Reaktion nicht nachgewiesen werden.

In zwei weiteren experimentellen Arbeiten wurde die Geschwindigkeit der Abnahme der OH-Konzentration in Gegenwart von Diacetylen beziehungsweise in Gegenwart von *n*-Butan verglichen und auf diese Weise indirekt bestimmt.

Bartels et al. [84] benutzten einen isothermen Strömungsreaktor, in welchem sie die OH-Radikale durch Reaktion von Fluoratomen mit Wasser erzeugten. Eigentliches Ziel dieser Arbeit sollte die mechanistische Aufklärung der Reaktion  $OH + C_4H_2$  sein, weshalb zur Analytik ein Massenspektrometer zum Einsatz kam. Durch Verfolgung der zeitlichen Abnahme der Diacetylen-Konzentration und dem Vergleich mit der zeitlichen Abnahme der *n*-Butan-Konzentration, jeweils in Gegenwart von OH-Radikalen, konnte

die Geschwindigkeit der Reaktion  $\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_2$  relativ zur Geschwindigkeit der Reaktion  $\text{OH} + n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  bestimmt werden. Demnach war Diacetylen bei 295 K und 0,1 – 15 mbar sechsmal reaktiver gegenüber OH-Radikalen, als *n*-Butan. Mit  $k = 3,3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  für die Reaktion  $\text{OH} + n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  ergibt sich für die Reaktion  $\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_2$  eine Geschwindigkeitskonstante von  $k_{1,1} = (2,0 \pm 1,0) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ .

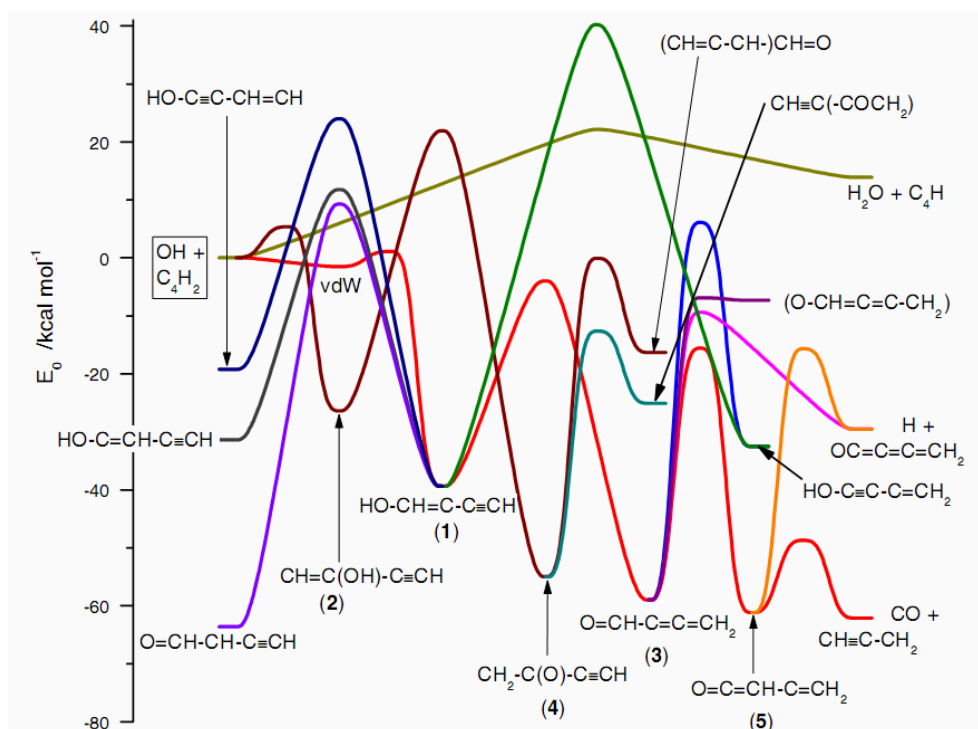
Auf ähnliche Weise verfolgten Atkinson et al. [85] die Abnahme von Diacetylen relativ zur Abnahme von Cyclohexan und *n*-Octan in Gegenwart von OH-Radikalen mittels Gaschromatographie (FID-GC), wobei die OH-Radikale durch Photolyse von Methylnitrit ( $\text{CH}_3\text{ONO}$ ) in Luft bei  $\lambda = 300 \text{ nm}$  erzeugt wurden:



Die Bildung von Ozon ( $\text{O}_3$ ) wurde dabei durch Zugabe von Stickstoffmonoxid ( $\text{NO}$ ) unterdrückt. Die Experimente wurden bei  $297 \pm 2 \text{ K}$  und einem absoluten Druck von 967 mbar durchgeführt. In diesen Experimenten reagierte Diacetylen 2,14 mal so schnell wie Cyclohexan und 1,80 mal so schnell wie *n*-Octan mit OH-Radikalen. Die Geschwindigkeiten der Reaktionen von OH-Radikalen mit Cyclohexan und *n*-Octan wiederum wurden ebenfalls in Arbeiten von Atkinson et al. [87, 88] relativ zur Geschwindigkeit der Reaktion  $\text{OH} + n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  bestimmt. Für letztere wurde der Mittelwert aus vier vorgehenden Veröffentlichungen [89-92] mit  $k = 2,58 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  angenommen. Damit ergab sich für die Reaktion  $\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_2 \rightarrow \text{Produkte}$  eine Geschwindigkeitskonstante von  $k_{1,1} = (1,62 \pm 0,06) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ .

Im Jahr 2003 veröffentlichte Atkinson eine Evaluierung der vorhandenen Daten zur Kinetik von Reaktionen einiger Alkane und Cycloalkane mit OH-Radikalen [93]. Darin wird für die Reaktion  $\text{OH} + n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  eine Geschwindigkeitskonstante von  $2,32 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  bei 295 K beziehungsweise  $2,34 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  bei 297 K empfohlen. Aufgrund dieser kleineren Werte für die Geschwindigkeit der Reaktion  $\text{OH} + n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ , als der für die Relativmessung der Reaktion  $\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_2$  verwendeten, sollten die daraus

berechneten Geschwindigkeitskonstanten nach unten korrigiert werden. Für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion  $\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_2$  ergibt sich dann aus der Arbeit von Bartels et al. ein Wert von  $1,4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  und aus der Arbeit von Atkinson ein Wert von  $1,47 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Diese Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen der experimentellen Methoden gut mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit überein. Senosiain et al. berechneten die Potentialfläche der Reaktion von OH-Radikalen mit Diacetylen unter Verwendung der RQCISD(T)-Methode und eines Extrapolationschemas zweier Basissätze [82]. Ein Ausschnitt dieser Potentialfläche ist in Abbildung 5.10 zu sehen.

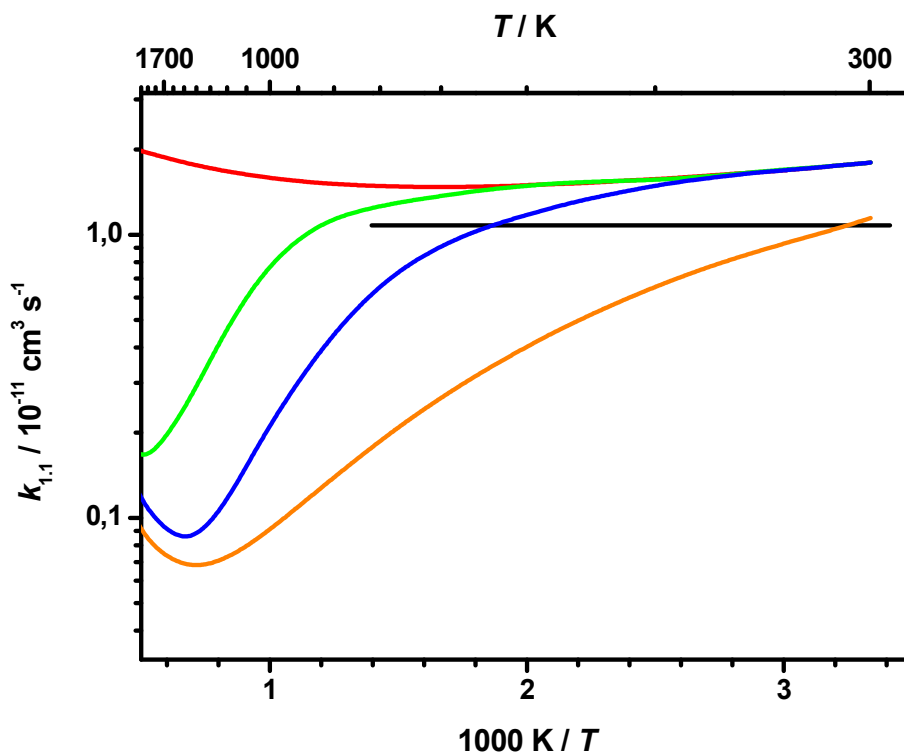


**Abbildung 5.10:** Ausschnitt aus der Potentialfläche für die Reaktion  $\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_2$  nach Senosiain et al.. Entnommen aus [82].

Die Addition des OH-Radikals an Diacetylen kann an zwei unterschiedliche Positionen erfolgen. Durch Addition an das terminale Kohlenstoffatom ergibt sich das in Abbildung 5.10 mit (1) gekennzeichnete Addukt, während eine Addition an den sekundären Kohlenstoff das mit (2) gekennzeichnete Addukt ergibt. Aufgrund der elektronischen Resonanz im terminalen Addukt (1) ist dieses gegenüber dem Addukt (2)

deutlich stabiler. Für die Addition des OH-Radikals an das sekundäre Kohlenstoffatom wurde eine Barriere von  $22,6 \text{ kJ mol}^{-1}$  gefunden. Demgegenüber verläuft die Addition an das terminale Kohlenstoffatom über einen van-der-Waals-Komplex (vdW) und einem Übergangszustand, der nur  $5,0 \text{ kJ mol}^{-1}$  über dem van-der-Waals-Komplex liegt. Die Energiebarriere für die direkte H-Abstraktion durch das OH-Radikal liegt mit  $97 \text{ kJ mol}^{-1}$  deutlich höher.

Senosiain et al. berechneten Geschwindigkeitskonstanten unter Verwendung eines RRKM/Master-Gleichungs-Formalismus und bestimmten die Produktverteilungen der Reaktion  $R_{1,1}$  bei verschiedenen Drücken in Abhängigkeit der Temperatur. Die für verschiedene Drücke für die Reaktion  $R_{1,1}$  erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten sind in Abbildung 5.11 in einem Arrhenius-Diagramm den experimentellen Ergebnissen der vorliegenden Arbeit gegenübergestellt.



**Abbildung 5.11:** Arrhenius-Diagramm für die Reaktion  $\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_2$ . Vergleich der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit (schwarze Linie) mit theoretischen Berechnungen nach Senosiain et al. [82]: Hochdruckgrenzwert (rote Linie), 1 atm (grüne Linie), 0,025 atm (blaue Linie) und Niederdruckgrenzwert (orange Linie).

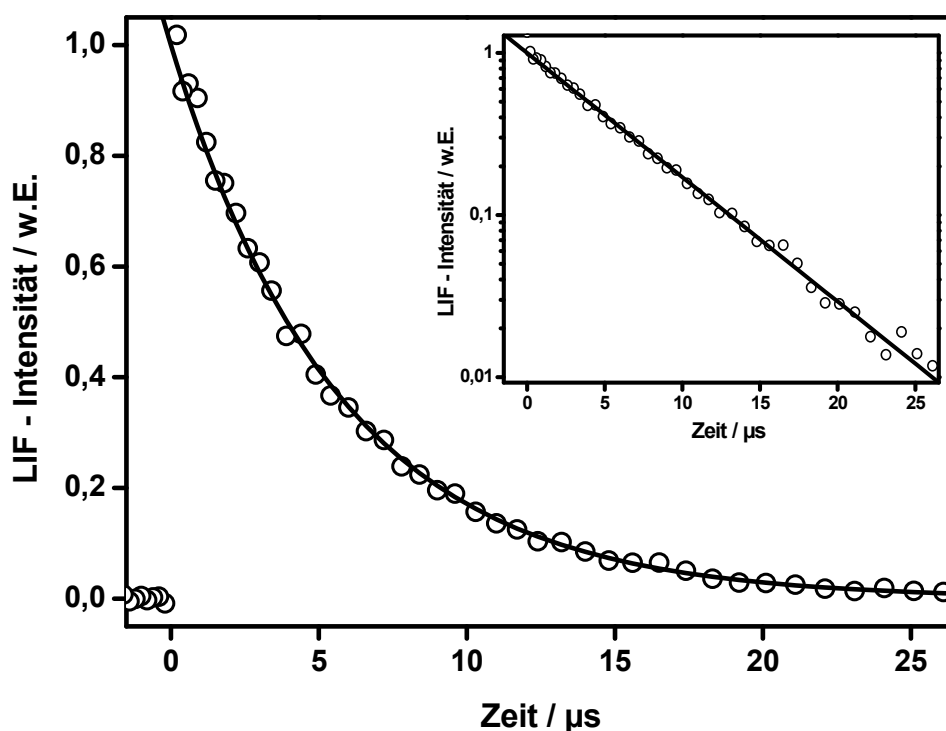


Bei niederen Drücken und Temperaturen unterhalb 1000 K verläuft die Reaktion von OH mit Diacetylen ausschließlich über das Addukt (1), in dem das OH an das terminale Kohlenstoffatom gebunden ist. Mit steigender Temperatur nimmt die Geschwindigkeitskonstante ab. Grund hierfür ist die mit steigender Temperatur zunehmende Rückdissoziation der van-der-Waals-Komplexe zu den Edukten OH und  $C_4H_2$ . Wird die Potentialbarriere vom van-der-Waals-Komplex zum Addukt (1) überwunden, so findet anschließend eine 1,5-Wasserstoffverschiebung unter Bildung des in Abbildung 5.10 mit (3) gekennzeichneten Aldehyds. Durch die darauf folgende 2,3-Wasserstoffverschiebung wird das Keten (5) gebildet, welches schließlich durch Abspaltung von CO ein Propargylradikal bildet. Da bei sehr niedrigen Drücken keine Stabilisierung der Intermediate durch Stöße stattfindet, führt die Reaktion direkt zu den Produkten CO und Propargyl. Demgegenüber findet bei einem Druck von 1 atm unterhalb 1000 K eine nahezu vollständige Stabilisierung des Addukts (1) statt. Auch die negative Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion  $R_{1,1}$  ist bei 1 atm nur noch schwach ausgeprägt. Wie in Abbildung 5.11 zu sehen ist die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion  $R_{1,1}$  unterhalb 600 K bereits bei 1 atm sehr nahe am Hochdruckgrenzwert. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit, dass bei Drücken zwischen 3 bar und 30 bar in dem untersuchten Temperaturbereich von 290 K bis 670 K innerhalb der Fehlergrenzen des Experiments (30%) keine Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante nachgewiesen werden konnte. Die in der vorliegenden Arbeit bestimmte Geschwindigkeitskonstante der Reaktion  $R_{1,1}$  stellt somit den Hochdruckgrenzwert im untersuchten Temperaturbereich dar.

Die von Senosiain et al. angegebene Geschwindigkeitskonstante für den Hochdruckgrenzwert ist jedoch um einen Faktor 1,4 bis 1,7 größer als die in der vorliegenden Arbeit erhaltene Geschwindigkeitskonstante. Mögliche Ursache hierfür könnte eine Korrektur der Potentialbarriere zwischen dem van-der-Waals-Komplex und dem Addukt (1) sein. Diese wurde durch Senosiain et al. innerhalb der Fehlergrenzen der Rechnungen um etwa  $4 \text{ kJ mol}^{-1}$  erniedrigt, um eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen von Perry [83] zu erhalten.

## 5.7. Die Reaktion $\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_4 \rightarrow \text{Produkte}$

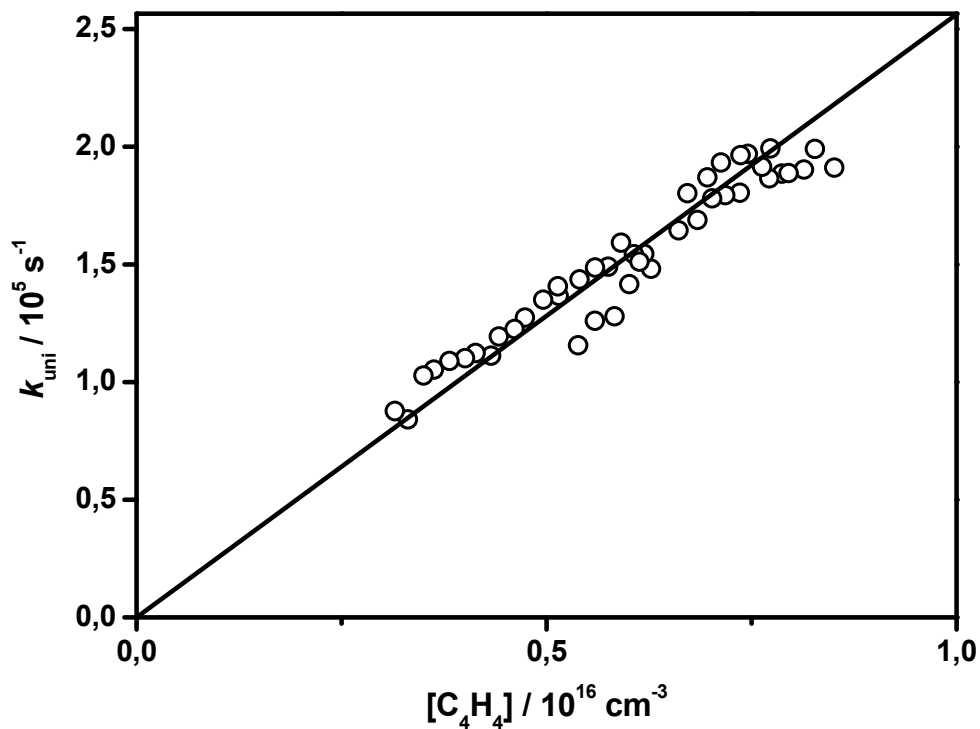
Wie bereits im Falle der Untersuchung der Reaktion von OH mit Diacetylen wurden auch für die Untersuchung der Reaktion von OH mit Vinylacetylen die Reaktionsmischungen so hergestellt, dass eine Kinetik pseudo-erster Ordnung zu beobachten ist. Ein typisches Intensitäts-Zeit-Profil mit monoexponentieller Abnahme der Fluoreszenzintensität der OH-Radikale mit fortschreitender Reaktion ist in Abbildung 5.12 dargestellt.



**Abbildung 5.12:** Intensitäts-Zeit-Profil der OH-LIF Intensität für die Reaktion  $\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_4$  bei 370 K und 7,9 bar mit angepasster pseudo-erster Ordnung Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{uni}} = 1,80 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ .

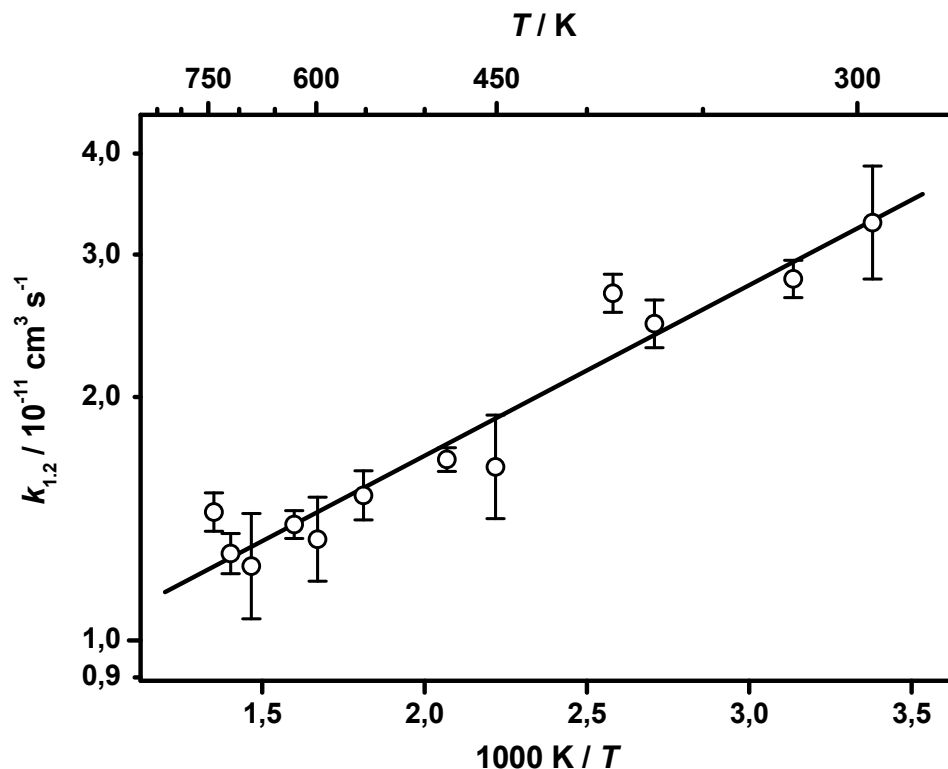
Eine Auftragung der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung über die vorliegende Konzentration des Vinylacetylen ist in Abbildung 5.13 beispielhaft für die Messungen bei  $T = 480 \text{ K}$  dargestellt. Innerhalb der Fehlergrenzen des Experiments kann auch hier keine Abweichung von der Kinetik pseudo-erster

Ordnung festgestellt werden. Die Geschwindigkeitskonstanten der bimolekularen Reaktion von OH mit Vinylacetylen wurden entsprechend durch Division der beobachteten Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung durch die im Experiment vorherrschende Vinylacetylenkonzentration berechnet.



**Abbildung 5.13:** Gemessene Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung aufgetragen gegen die Vinylacetylen-Konzentration für die Reaktion  $OH + C_4H_4$  bei 480 K.

Die insgesamt 216 Einzelmessungen zur Reaktion von OH-Radikalen mit Vinylacetylen erstreckten sich über einen Temperaturbereich von 300 K bis 740 K und absoluten Drücken von 2 bar bis 19 bar. Im Gegensatz zu den in Abschnitt 5.6 vorgestellten Ergebnissen zur Reaktion von OH mit Diacetylen wurde für die Reaktion von OH mit Vinylacetylen eine deutliche negative Temperaturabhängigkeit beobachtet. Ein Arrhenius-Diagramm mit den Messergebnissen ist in Abbildung 5.14 dargestellt.



**Abbildung 5.14:** Arrhenius-Diagramm für die Reaktion  $\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_4$ . Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Messpunkte bei ähnlichen Temperaturen ( $\pm 8 \text{ K}$ ) zu einem Punkt im Diagramm zusammengefasst. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung der Mittelung wieder.

Eine Druckabhängigkeit war innerhalb der Fehlergrenzen des Experiments auch für diese Reaktion nicht zu beobachten. Der aus den Messungen resultierende Arrhenius-Ausdruck ergibt sich zu:

$$k_{1,2}(T) = (6,4 \pm 1,9) \times 10^{-12} \exp(486 \text{ K}/T) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad (5.8)$$

Ein Vergleich mit anderen Arbeiten zu dieser Reaktion ist nicht möglich, da weder experimentelle noch theoretische Arbeiten hierzu gefunden wurden. Lediglich eine Abschätzung der Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion wurde von Miller und Melius veröffentlicht [94]. Diese Arbeit befasste sich mit der Bildung von aromatischen Kohlenwasserstoffen in Flammen aliphatischer Brennstoffe. Unter anderem wurde darin die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion  $\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_4$  im Rahmen der Modellierung leicht rußender Acetylenflammen zu  $k_{1,2}(T) = 1,66 \times 10^{-17} T^{2,0} \exp(1006 \text{ K}/T) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$

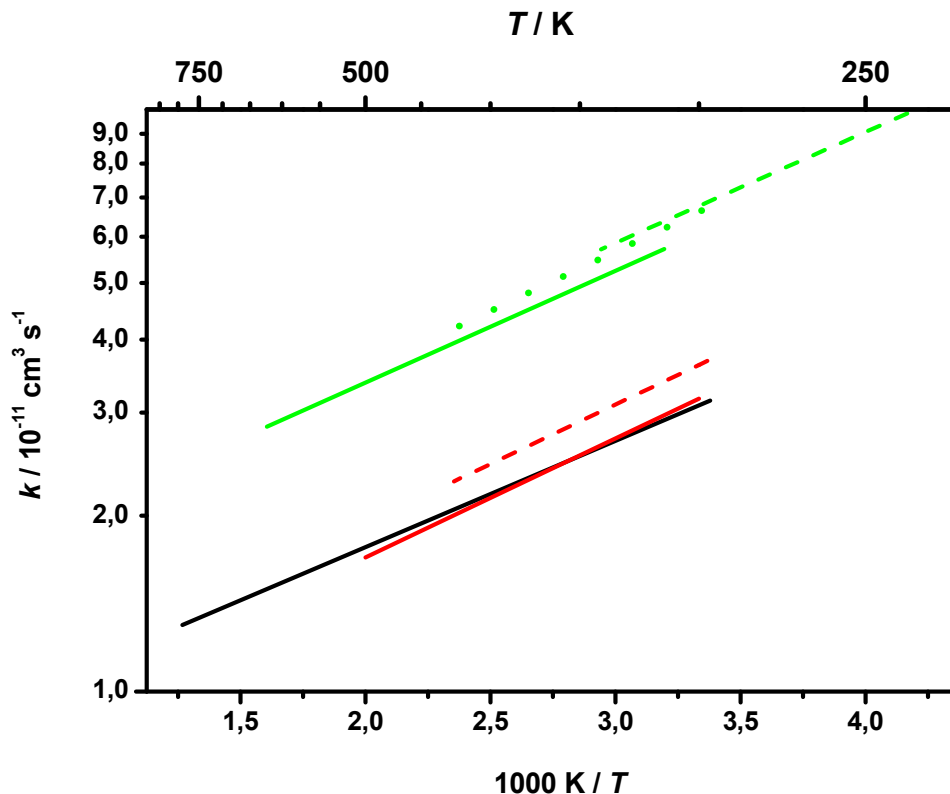
abgeschätzt. Obwohl diese Abschätzung für hohe Temperaturen, wie sie in Acetylenflammen herrschen, vorgenommen wurde, zeigt dieser Arrhenius-Ausdruck für Temperaturen unterhalb 500 K ebenfalls eine negative Temperaturabhängigkeit. Dennoch liegen die Messwerte der vorliegenden Arbeit um einen Faktor 1,4 bis 2,5 tiefer.

Beim Vergleich der gemessenen Daten für die Reaktion  $\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_4$  mit den Daten für die Reaktion  $\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_2$  fällt besonders die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit auf. Bestimmt man die Aktivierungsenergie  $E_a$  aus dem Arrhenius-Ausdruck gemäß

$$E_a = -R \frac{d(\ln k)}{d(1/T)} \quad (5.9)$$

so erhält man eine scheinbare Aktivierungsenergie von  $E_a = -4,0 \text{ kJ mol}^{-1}$  im Falle der hier untersuchten Reaktion  $\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_4 \rightarrow \text{Produkte}$ . Dieser negative Wert der Aktivierungsenergie ist typisch für Additionsreaktionen von OH an eine C-C-Doppelbindung und wird für die verschiedensten Olefine gefunden [96-99]. In Abbildung 5.15 ist die in der vorliegenden Arbeit bestimmte Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von OH mit Vinylacetylen den Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von OH mit den ähnlichen Olefinen 1-Buten und 1,3-Butadien in einem Arrhenius-Diagramm gegenübergestellt.

Deutlich zu erkennen ist die sehr ähnliche Temperaturabhängigkeit der verschiedenen Reaktionen, die die Vermutung nahe legt, dass die OH-Radikale im Falle der Reaktion mit Vinylacetylen schneller an die Doppelbindung addieren als an die ebenfalls im Vinylacetylen vorhandene Dreifachbindung.



**Abbildung 5.15:** Arrhenius-Diagramm für die Reaktionen von OH mit verschiedenen Alkenen.

1,3-Butadien (grün): Liu et al. [96] (durchgezogen), Li et al. [97] (gestrichelt), Atkinson [98] (punktiert);

1-Buten (rot): Warnatz [86] (durchgezogen), Atkinson et al. [99] (gestrichelt);

Vinylacetylen (schwarz): vorliegende Arbeit.

Diese scheinbar negative Aktivierungsenergie lässt sich verstehen, wenn man von einem schnell eingestellten Gleichgewicht zwischen den Edukten ( $\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_4$ ) und dem zunächst gebildeten van-der-Waals-Komplex ausgeht. Die beobachtete Geschwindigkeitskonstante  $k_{obs}$  setzt sich dann zusammen aus den Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktionen des eingestellten Gleichgewichts  $k_{\rightarrow}$  und  $k_{\leftarrow}$  und der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion des van-der-Waals-Komplexes zu den Produkten  $k_r$ :

$$k_{obs} = \frac{k_{\rightarrow} k_r}{k_{\leftarrow}} = \frac{A_{\rightarrow} A_r}{A_{\leftarrow}} \exp\left(-\frac{E_{a,\rightarrow} + E_{a,r} - E_{a,\leftarrow}}{RT}\right) \quad (5.10)$$

Damit ergibt sich nach Gleichung 5.9 für die beobachtete Aktivierungsenergie:

$$E_{a,obs} = E_{a,\rightarrow} + E_{a,r} - E_{a,\leftarrow} \quad (5.11)$$

Ist  $E_{a,\rightarrow} + E_{a,r} < E_{a,\leftarrow}$ , so wird auch  $E_{a,obs} < 0$ . Da im Falle der Bildung des van-der-Waals-Komplexes aus OH und C<sub>4</sub>H<sub>4</sub> keine Potentialbarriere zu erwarten ist, müsste daher der Übergangszustand vom van-der-Waals-Komplex zum Produkt energetisch um etwa 4 kJ mol<sup>-1</sup> tiefer liegen als die freien Edukte OH und C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>.

Auch die gute Übereinstimmung zwischen der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von OH mit Vinylacetylen und der Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion von OH mit 1-Buten fällt in Abbildung 5.15 auf. Demgegenüber verläuft die Reaktion von OH mit 1,3-Butadien, das zwei Doppelbindungen aufweist, etwa doppelt so schnell. Peeters et al. konnten zeigen, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeit der Addition von OH an Alkene im Wesentlichen aus der Summe der Reaktionsgeschwindigkeiten an die jeweiligen Positionen im Molekül ergibt [95]. Für unterschiedlich substituierte Alkene ermittelten Peeters et al. positionsspezifische Geschwindigkeitskonstanten für die Addition von OH an  $\pi$ -Bindungen in Olefinen. Die Gesamtgeschwindigkeitskonstante für die Reaktion von OH mit einem bestimmten Olefin ergibt sich dann als Summe aller positionsspezifischen Geschwindigkeitskonstanten. Ursache für den Einfluss der Substituenten auf die positionsspezifische Reaktionsgeschwindigkeit sind elektronische Effekte der Substituenten auf das  $\pi$ -System, wodurch die Stabilität des  $\pi$ -Komplexes beeinflusst wird.





## 6. Ausblick

Die in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Resultate zur Bildungskinetik von CN in Zündfunken legen nahe, dass im Zeitfenster der Zündfunken-Emissions-Spektroskopie bereits chemisches Gleichgewicht herrscht. Um diesen Befund sicherzustellen, bedarf es jedoch der numerischen Simulation unter Berücksichtigung der Kopplung zwischen Chemie und Transportprozessen. Nur auf diesem Wege lassen sich belastbare Aussagen zur im Zündfunken vorgefundenen Konzentration der CN-Radikale machen, die maßgeblich die Fluoreszenzintensität mitbestimmt. Eine experimentelle Bestimmung der CN-Konzentration im Zündfunken wird nicht möglich sein, da die durch verschiedenste Prozesse hervorgerufene Zustandsverteilung der CN-Radikale ungewiss ist und quantitative spektroskopische Methoden damit zum Scheitern verurteilt sind. Demgegenüber bietet die numerische Simulation die Möglichkeit, Konzentrationen und die vorherrschenden thermischen Bedingungen vorauszusagen. Die Grundlage hierfür sind zuverlässige Daten zu den thermodynamischen Eigenschaften der beteiligten Spezies und den Reaktionen zwischen ihnen. Hierfür soll die vorliegende Arbeit einen Beitrag leisten.

Eine große Herausforderung stellt die Berücksichtigung von angeregten Zuständen und deren Wechselwirkung mit Strahlung dar. Die Strahlungsemission ist bei sehr hoher Energiefreisetzung nicht zu vernachlässigen. Die kurzen Fluoreszenzlebensdauern kleiner Moleküle in der Größenordnung von 10 ns bis 100 ns und die dazu vergleichsweise lange Strahlungsemission des Zündfunkens auf einer Zeitskala von Millisekunden legen nahe, dass es sich entweder um thermisches Leuchten handelt oder die durch Strahlungsemission abgeführte Energie im Zündfunkenplasma durch Elektronenstöße aufgebracht wird. Im Allgemeinen findet man in Plasmen unterschiedliche Energieverteilungen für Elektronen, Ionen und Neutralteilchen vor. Insbesondere durch die sehr hohen Feldstärken, wie sie im Zündfunken vorliegen, steht den Elektronen weit mehr Energie zur Verfügung, um Neutralteilchen anzuregen als anderen Teilchen. Stoßquerschnitte für Stöße von Elektronen mit Neutralteilchen sind

jedoch nur für eine überschaubare Auswahl neutraler Spezies bekannt [100]. Andererseits lässt sich aber die gesamte in den Zündfunken eingetragene Energie leicht über die anliegende Spannung und den fließenden Strom bestimmen.

Für die Aufklärung der physikalisch-chemischen Ursachen der Korrelation zwischen CN-Fluoreszenzintensität im Zündfunken und dem lokalen Brennstoff-Luft-Verhältnis ist das Zusammenwirken von Theorie und Experiment unerlässlich. Weitere experimentelle Untersuchungen mit verschiedenen Brennstoffen, verschiedenen Zündkerzengeometrien, oder die Zumischung von Schutzgas wie Helium können wertvolle Ergebnisse liefern, denen theoretische Modelle standhalten müssen. Einhubtriebwerke und extern angetriebene Motoren bieten hierfür vielseitige Möglichkeiten, auch Untersuchungen mit nicht zündfähigen Gemischen durchzuführen. Desweiteren kann mit Hilfe von Stoßwellen untersucht werden, ob auch ohne elektrische Entladung eine Korrelation zwischen CN-Fluoreszenzintensität und Brennstoff-Luft-Verhältnis zu finden ist – die Fluoreszenz also möglicherweise lediglich thermisch bedingt ist.

Stoßwellenexperimente bieten die Möglichkeit, Gasmischungen in weniger als einer Mikrosekunde auf über Tausend Kelvin zu erhitzen. Auf diese Weise lassen sich chemische Reaktionen auf einer Zeitskala von Mikrosekunden gut untersuchen. Auch Radikalreaktionen können auf diese Weise untersucht werden, wenn geeignete Vorläufer existieren, die ausreichend schnell die gewünschten Radikale freisetzen. So wären etwa geeignete Vorläufer für OH-Radikale Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) oder *tert*-Butylhydroperoxid ( $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ ). Die OH-Konzentration ließe sich mit einem schmalbandigen Farbstoff-Ringlaser durch Absorption der (0,0)-Bande des Übergangs  $\text{A}^2\Sigma^+ \leftarrow \text{X}^2\Pi_i$  bei  $\lambda = 306,7$  nm verfolgen. Stoßwellenuntersuchungen bieten sich daher auch als geeignete Methode an, um die Reaktionen von OH mit Diacetylen und Vinylacetylen auch bei höheren Temperaturen zu untersuchen, als dies mit den LIF-Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit möglich war. Experimentelle Untersuchungen dieser beiden Reaktionen bei Temperaturen oberhalb Tausend Kelvin existieren bislang nicht. Bei hohen Temperaturen gewinnen jedoch auch andere Reaktionskanäle wie beispielsweise die H-Abstraktion an Bedeutung und die Kenntnis

von Verzweignungsverhältnissen ist für die Modellierung solcher Reaktionssysteme von Bedeutung, da durch verschiedene Reaktionskanäle auch verschiedene Produkte gebildet werden.

Theoretische Arbeiten zur Reaktion von OH mit Vinylacetylen können einen Beitrag zur Mechanismusaufklärung leisten. So wurden in der vorliegenden Arbeit keine Produkte der Reaktion bestimmt und über die Ursache der negativen Temperaturabhängigkeit konnte lediglich spekuliert werden. Auch die Konkurrenz zwischen Addition von OH an die Doppelbindung einerseits und die Dreifachbindung andererseits könnte durch theoretische Rechnungen aufgeklärt werden. Experimentell schwierig zugänglich ist darüber hinaus die Druckabhängigkeit solcher Reaktionen, da diese bereits bei etwa 1 bar den Hochdruckgrenzwert erreicht haben und bei deutlich tieferen Drücken schnell die Nachweisgrenze der zu messenden Spezies erreicht wird.



## 7. Anhang

### 7.1. Reaktionsmechanismus zur Bildungskinetik von CN in Zündfunken

Nr.	Reaktionsgleichung	$A$	$n$	$E_a$	Quelle
$R_{4.1}$	$H + H + M \rightarrow H_2 + M$	$6,528 \times 10^{17}$	-1,00	0,00	[57]
$R_{4.2}$	$H + C + M \rightarrow CH + M$	$6,568 \times 10^{17}$	-0,64	2,52	[58]*
$R_{4.3}$	$H + N + M \rightarrow NH + M$	$4,000 \times 10^{14}$	0,00	0,00	abgeschätzt
$R_{4.4}$	$H + O + M \rightarrow OH + M$	$4,712 \times 10^{18}$	-1,00	0,00	[59]
$R_{4.5}$	$C + C + M \rightarrow C_2 + M$	$2,899 \times 10^{19}$	-1,27	-12,20	[58]*
$R_{4.6}$	$C + N + M \rightarrow CN + M$	$1,319 \times 10^{20}$	-1,25	-4,07	[58]*
$R_{4.7}$	$C + O + M \rightarrow CO + M$	$2,581 \times 10^{16}$	-0,65	-4,96	[60]*
$R_{4.8}$	$N + N + M \rightarrow N_2 + M$	$4,862 \times 10^{20}$	-1,64	-1,94	[60]*
$R_{4.9}$	$N + O + M \rightarrow NO + M$	$1,557 \times 10^{19}$	-1,29	-1,88	[61]*
$R_{4.10}$	$O + O + M \rightarrow O_2 + M$	$9,571 \times 10^{17}$	-0,94	-5,20	[60]*
$R_{4.11}$	$H_2 + M \rightarrow H + H + M$	$2,228 \times 10^{14}$	0,00	402,00	[57]
$R_{4.12}$	$CH + M \rightarrow C + H + M$	$1,130 \times 10^{19}$	-1,00	340,17	[58]
$R_{4.13}$	$NH + M \rightarrow N + H + M$	$1,800 \times 10^{14}$	0,00	313,00	[62]
$R_{4.14}$	$OH + M \rightarrow OH + M$	$7,606 \times 10^{17}$	-0,71	427,24	[59]*
$R_{4.15}$	$C_2 + M \rightarrow C + C + M$	$9,680 \times 10^{22}$	-2,00	590,30	[58]
$R_{4.16}$	$CN + M \rightarrow C + N + M$	$1,000 \times 10^{23}$	-1,80	748,31	[58]
$R_{4.17}$	$CO + M \rightarrow C + O + M$	$2,300 \times 10^{19}$	-1,00	1072,60	[60]
$R_{4.18}$	$N_2 + M \rightarrow N + N + M$	$7,000 \times 10^{21}$	-1,60	941,20	[60]
$R_{4.19}$	$NO + M \rightarrow N + O + M$	$5,000 \times 10^{15}$	0,00	627,70	[60]
$R_{4.20}$	$O_2 + M \rightarrow O + O + M$	$2,000 \times 10^{21}$	-1,50	494,70	[60]
$R_{4.21}$	$H + C_2 \rightarrow C + CH$	$1,193 \times 10^{15}$	0,12	255,09	[101]*

Nr.	Reaktionsgleichung	$A$	$n$	$E_a$	Quelle
$R_{4.22}$	$\text{H} + \text{CH} \rightarrow \text{C} + \text{H}_2$	$6,309 \times 10^{15}$	-0,49	2,78	[57]
$R_{4.23}$	$\text{H} + \text{N}_2 \rightarrow \text{N} + \text{NH}$	$2,200 \times 10^{14}$	0,00	593,41	[58]
$R_{4.24}$	$\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$2,168 \times 10^8$	1,52	14,47	[57]
$R_{4.25}$	$\text{NO} + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}$	$1,946 \times 10^{11}$	0,35	125,48	[57]*
$R_{4.26}$	$\text{N} + \text{CN} \rightarrow \text{N}_2 + \text{C}$	$5,902 \times 10^{14}$	-0,40	0,00	[57]
$R_{4.27}$	$\text{CO} + \text{NO} \rightarrow \text{NCO} + \text{O}$	$4,045 \times 10^9$	1,09	396,90	[102]*
$R_{4.28}$	$\text{H}_2\text{O} + \text{CN} \rightarrow \text{HCN} + \text{OH}$	$7,829 \times 10^{12}$	0,00	31,26	[102]
$R_{4.29}$	$\text{C}_2 + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{M}$	$7,410 \times 10^{30}$	-4,07	-12,86	[101]*
$R_{4.30}$	$\text{O}_2 + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$	$6,891 \times 10^{18}$	-1,20	0,00	[57]
$R_{4.31}$	$\text{NH} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{M}$	$8,302 \times 10^{10}$	0,93	-81,61	[62]*
$R_{4.32}$	$\text{H}_2 + \text{CH} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}$	$3,320 \times 10^8$	1,79	6,98	[103]
$R_{4.33}$	$\text{C}_2\text{H} + \text{C} \rightarrow \text{C}_3 + \text{H}$	$7,000 \times 10^{14}$	0,00	0,00	[101]
$R_{4.34}$	$\text{C}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{C}_2\text{N} + \text{O}$	$4,700 \times 10^{13}$	0,000	36,17	[104]
$R_{4.35}$	$\text{C}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{C}_2\text{O} + \text{N}$	$2,800 \times 10^{13}$	0,00	36,17	[104]
$R_{4.36}$	$\text{CO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CO} + \text{O} + \text{M}$	$6,900 \times 10^{20}$	-1,50	526,10	[60]
$R_{4.37}$	$\text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{OH} + \text{H} + \text{M}$	$4,818 \times 10^{15}$	0,00	440,00	[57]
$R_{4.38}$	$\text{HCN} + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{CN} + \text{M}$	$3,574 \times 10^{26}$	-2,60	522,00	[105]
$R_{4.39}$	$\text{HNO} + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{NO} + \text{M}$	$6,029 \times 10^{21}$	-1,61	213,00	[105]
$R_{4.40}$	$\text{C}_3 + \text{M} \rightarrow \text{C}_2 + \text{C} + \text{M}$	$1,995 \times 10^{13}$	0,00	0,00	[106]
$R_{4.41}$	$\text{C}_2\text{H} + \text{M} \rightarrow \text{C}_2 + \text{H} + \text{M}$	$1,740 \times 10^{35}$	-5,16	476,98	[101]
$R_{4.42}$	$\text{C}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{C} + \text{CO} + \text{M}$	$3,000 \times 10^{16}$	0,00	301,45	[61]
$R_{4.43}$	$\text{CH}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CH} + \text{H} + \text{M}$	$9,395 \times 10^{15}$	0,00	373,15	[57]
$R_{4.44}$	$\text{NH}_2 + \text{M} \rightarrow \text{NH} + \text{H} + \text{M}$	$1,200 \times 10^{15}$	0,00	318,00	[62]
$R_{4.45}$	$\text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{NO} + \text{O} + \text{M}$	$2,466 \times 10^{28}$	-3,37	313,00	[105]
$R_{4.46}$	$\text{NCO} + \text{M} \rightarrow \text{CO} + \text{N} + \text{M}$	$2,228 \times 10^{14}$	0,00	226,16	[57]
$R_{4.47}$	$\text{HO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H} + \text{M}$	$1,206 \times 10^{19}$	-1,18	203,00	[59]
$R_{4.48}$	$\text{C}_2\text{N} + \text{M} \rightarrow \text{C} + \text{CN} + \text{M}$	$3,000 \times 10^{16}$	0,00	301,45	wie $R_{4.42}$

Nr.	Reaktionsgleichung	$A$	$n$	$E_a$	Quelle
$R_{4.49}$	$\text{HCN} + \text{O} \rightarrow \text{CN} + \text{OH}$	$1,986 \times 10^8$	1,47	31,59	[105]
$R_{4.50}$	$\text{HCN} + \text{O} \rightarrow \text{NCO} + \text{H}$	$2,711 \times 10^9$	1,58	111,41	[105]
$R_{4.51}$	$\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{CO}_2$	$2,529 \times 10^{12}$	0,00	200,00	[59]
$R_{4.52}$	$\text{O} + \text{N}_2 \rightarrow \text{N} + \text{NO}$	$1,807 \times 10^{14}$	0,00	319,28	[57]
$R_{4.53}$	$\text{C} + \text{N}_2 \rightarrow \text{N} + \text{CN}$	$5,233 \times 10^{13}$	0,00	187,91	[57]
$R_{4.54}$	$\text{OH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{NH} + \text{NO}$	$5,513 \times 10^{13}$	0,20	463,35	[107]*
$R_{4.55}$	$\text{OH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{H} + \text{N}_2\text{O}$	$2,166 \times 10^7$	1,46	319,80	[105]*
$R_{4.56}$	$\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{O} + \text{N}_2$	$9,900 \times 10^{10}$	0,00	242,28	[57]
$R_{4.57}$	$\text{H} + \text{NO} \rightarrow \text{N} + \text{OH}$	$2,168 \times 10^{14}$	0,00	207,11	[57]
$R_{4.58}$	$\text{H} + \text{NO} \rightarrow \text{O} + \text{NH}$	$9,901 \times 10^{14}$	-0,10	293,00	[108]
$R_{4.59}$	$\text{C} + \text{NO} \rightarrow \text{N} + \text{CO}$	$2,891 \times 10^{13}$	0,00	0,00	[57]
$R_{4.60}$	$\text{C} + \text{NO} \rightarrow \text{O} + \text{CN}$	$1,927 \times 10^{13}$	0,00	0,00	[57]
$R_{4.61}$	$\text{N} + \text{NO} \rightarrow \text{O} + \text{N}_2$	$2,108 \times 10^{13}$	0,00	0,00	[57]
$R_{4.62}$	$\text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{N} + \text{O}_2$	$6,865 \times 10^8$	1,13	159,64	[57]
$R_{4.63}$	$\text{H} + \text{NH} \rightarrow \text{N} + \text{H}_2$	$3,011 \times 10^{13}$	0,00	0,00	[57]
$R_{4.64}$	$\text{C} + \text{NH} \rightarrow \text{N} + \text{CH}$	$2,409 \times 10^{14}$	0,00	91,00	abgeschätzt
$R_{4.65}$	$\text{C} + \text{NH} \rightarrow \text{H} + \text{CN}$	$5,000 \times 10^{13}$	0,00	0,00	abgeschätzt
$R_{4.66}$	$\text{N} + \text{NH} \rightarrow \text{H} + \text{N}_2$	$2,999 \times 10^{13}$	0,00	0,00	[109]
$R_{4.67}$	$\text{O} + \text{NH} \rightarrow \text{H} + \text{NO}$	$1,084 \times 10^{14}$	0,00	2,49	[57]
$R_{4.68}$	$\text{O} + \text{NH} \rightarrow \text{N} + \text{OH}$	$6,986 \times 10^{12}$	0,00	0,00	[110]
$R_{4.69}$	$\text{C} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{CH}$	$4,000 \times 10^{14}$	0,00	97,28	[111]
$R_{4.70}$	$\text{N} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{NH}$	$1,602 \times 10^{14}$	0,00	105,00	[112]
$R_{4.71}$	$\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{OH}$	$8,792 \times 10^{14}$	0,00	80,23	[57]
$R_{4.72}$	$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{OH}$	$2,066 \times 10^{14}$	-0,10	62,86	[57]
$R_{4.73}$	$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{CO}$	$6,022 \times 10^{13}$	0,00	2,66	[57]
$R_{4.74}$	$\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{NO}$	$5,842 \times 10^9$	1,01	25,94	[57]
$R_{4.75}$	$\text{H} + \text{CO} \rightarrow \text{O} + \text{CH}$	$2,570 \times 10^{15}$	-0,04	739,34	[57]*

Nr.	Reaktionsgleichung	$A$	$n$	$E_a$	Quelle
$R_{4.76}$	$C + CO \rightarrow O + C_2$	$2,000 \times 10^{17}$	-1,00	482,24	[60]
$R_{4.77}$	$N + CO \rightarrow C + NO$	$1,376 \times 10^{14}$	0,09	445,59	[57]*
$R_{4.78}$	$N + CO \rightarrow O + CN$	$1,000 \times 10^{14}$	0,00	320,94	[60]
$R_{4.79}$	$O + CO \rightarrow C + O_2$	$3,900 \times 10^{13}$	-0,18	575,40	[60]
$R_{4.80}$	$H + CN \rightarrow N + CH$	$2,570 \times 10^{15}$	-0,04	739,34	wie $R_{4.75}$
$R_{4.81}$	$C + CN \rightarrow N + C_2$	$5,000 \times 10^{13}$	0,00	108,09	[113]
$R_{4.82}$	$O + CN \rightarrow N + CO$	$3,011 \times 10^{13}$	0,00	1,66	[57]
$R_{4.83}$	$O + CN \rightarrow C + NO$	$1,600 \times 10^{13}$	0,10	121,39	[60]
$R_{4.84}$	$O + CO_2 \rightarrow CO + O_2$	$1,692 \times 10^{13}$	0,00	220,00	[59]
$R_{4.85}$	$C + CO_2 \rightarrow CO + CO$	$1,692 \times 10^{13}$	0,00	220,00	wie $R_{4.84}$
$R_{4.86}$	$N + CO_2 \rightarrow CO + NO$	$1,692 \times 10^{13}$	0,00	220,00	wie $R_{4.84}$
$R_{4.87}$	$C + H_2O \rightarrow CH + OH$	$7,829 \times 10^{11}$	0,00	165,00	[114]
$R_{4.88}$	$N + H_2O \rightarrow NH + OH$	$3,900 \times 10^{10}$	1,20	160,00	[110]
$R_{4.89}$	$H + NH_2 \rightarrow H_2 + NH$	$5,300 \times 10^{13}$	0,00	20,91	[57]
$R_{4.90}$	$C + NH_2 \rightarrow CH + NH$	$5,787 \times 10^{11}$	0,00	87,30	[114]
$R_{4.91}$	$N + NH_2 \rightarrow NH + NH$	$1,801 \times 10^{11}$	0,00	63,19	[114]
$R_{4.92}$	$O + NH_2 \rightarrow OH + NH$	$6,904 \times 10^{11}$	0,35	-0,84	[115]
$R_{4.93}$	$H + CH_2 \rightarrow H_2 + CH$	$1,409 \times 10^{14}$	0,00	0,00	[116]
$R_{4.94}$	$C + CH_2 \rightarrow CH + CH$	$1,620 \times 10^{12}$	0,00	196,00	[114]
$R_{4.95}$	$N + CH_2 \rightarrow NH + CH$	$5,998 \times 10^{11}$	0,00	170,00	[114]
$R_{4.96}$	$O + CH_2 \rightarrow OH + CH$	$2,999 \times 10^{14}$	0,00	49,89	[117]
$R_{4.97}$	$H + HO_2 \rightarrow H_2 + O_2$	$1,054 \times 10^{14}$	0,00	8,56	[57]
$R_{4.98}$	$H + HO_2 \rightarrow OH + OH$	$4,456 \times 10^{14}$	0,00	5,82	[57]
$R_{4.99}$	$O + HO_2 \rightarrow OH + O_2$	$1,626 \times 10^{13}$	0,00	-1,86	[57]
$R_{4.100}$	$H + C_2H \rightarrow H_2 + C_2$	$6,022 \times 10^{13}$	0,00	72,89	[118]
$R_{4.101}$	$H + C_2H \rightarrow C_2H_2$	$1,813 \times 10^{14}$	0,00	0,00	[59]
$R_{4.102}$	$O + C_2H \rightarrow CH + CO$	$5,962 \times 10^{13}$	0,00	0,00	[57]



Nr.	Reaktionsgleichung	$A$	$n$	$E_a$	Quelle
$R_{4.103}$	$C + HO_2 \rightarrow CH + O_2$	$1,626 \times 10^{13}$	0,00	-1,86	wie $R_{4.99}$
$R_{4.104}$	$N + HO_2 \rightarrow NH + O_2$	$1,626 \times 10^{13}$	0,00	-1,86	wie $R_{4.99}$
$R_{4.105}$	$N + C_2H \rightarrow CN + CH$	$5,962 \times 10^{13}$	0,00	0,00	wie $R_{4.102}$
$R_{4.106}$	$C_2 + C_2 \rightarrow C + C_3$	$3,200 \times 10^{14}$	0,00	0,00	[101]
$R_{4.107}$	$N + C_2 \rightarrow C + CN$	$1,321 \times 10^{15}$	-0,18	0,84	[58]*
$R_{4.108}$	$O + C_2 \rightarrow C + CO$	$7,494 \times 10^{17}$	-1,37	7,23	[60]*
$R_{4.109}$	$C + C_2 + M \rightarrow C_3 + M$	$7,410 \times 10^{30}$	-4,07	-12,86	[106]*
$R_{4.110}$	$C + CH \rightarrow C_2 + H$	$5,000 \times 10^{14}$	0,00	0,00	[101]
$R_{4.111}$	$N + CH \rightarrow H + CN$	$1,669 \times 10^{14}$	-0,09	0,00	[119]
$R_{4.112}$	$N + CH \rightarrow C + NH$	$4,482 \times 10^{11}$	0,65	10,06	[120]
$R_{4.113}$	$O + CH \rightarrow C + OH$	$1,520 \times 10^{13}$	0,00	19,80	[121]
$R_{4.114}$	$O + CH \rightarrow H + CO$	$3,975 \times 10^{13}$	0,00	0,00	[57]
$R_{4.115}$	$H + CO_2 \rightarrow O + CHO$	$3,687 \times 10^{18}$	-0,71	469,18	[122]*
$R_{4.116}$	$CHO + M \rightarrow H + CO + M$	$3,975 \times 10^{13}$	0,00	65,02	[122]
$R_{4.117}$	$H + HCN \rightarrow H_2 + CN$	$2,658 \times 10^7$	2,13	96,88	[123]*
$R_{4.118}$	$C + HCN \rightarrow CN + CH$	$1,986 \times 10^8$	1,47	31,59	wie $R_{4.49}$
$R_{4.119}$	$N + HCN \rightarrow CN + NH$	$1,986 \times 10^8$	1,47	31,59	wie $R_{4.49}$
$R_{4.120}$	$H + CHO \rightarrow H_2 + CO$	$9,033 \times 10^{13}$	0,00	0,00	[57]
$R_{4.121}$	$O + CHO \rightarrow OH + CO$	$3,011 \times 10^{13}$	0,00	0,00	[57]
$R_{4.122}$	$O + CHO \rightarrow H + CO_2$	$3,011 \times 10^{13}$	0,00	0,00	[57]
$R_{4.123}$	$C + CHO \rightarrow CH + CO$	$3,011 \times 10^{13}$	0,00	0,00	wie $R_{4.121}$
$R_{4.124}$	$N + CHO \rightarrow NH + CO$	$3,011 \times 10^{13}$	0,00	0,00	wie $R_{4.121}$
$R_{4.125}$	$H + HNO \rightarrow O + NH_2$	$3,493 \times 10^{15}$	-0,30	122,00	[110]
$R_{4.126}$	$H + HNO \rightarrow OH + NH$	$2,505 \times 10^{16}$	-0,50	74,91	[110]
$R_{4.127}$	$H + HNO \rightarrow H_2 + NO$	$1,813 \times 10^{13}$	0,00	4,16	[105]
$R_{4.128}$	$O + HNO \rightarrow OH + NO$	$3,607 \times 10^{13}$	0,00	0,00	[105]
$R_{4.129}$	$C + HNO \rightarrow CH + NO$	$3,607 \times 10^{13}$	0,00	0,00	wie $R_{4.128}$

Nr.	Reaktionsgleichung	$A$	$n$	$E_a$	Quelle
$R_{4.130}$	$N + HNO \rightarrow NH + NO$	$3,607 \times 10^{13}$	0,00	0,00	wie $R_{4.128}$
$R_{4.131}$	$H + C_2O \rightarrow CH + CO$	$4,818 \times 10^{13}$	0,00	0,00	[118]
$R_{4.132}$	$H + C_2N \rightarrow CH + CN$	$4,818 \times 10^{13}$	0,00	0,00	wie $R_{4.131}$
$R_{4.133}$	$O + C_2O \rightarrow C + CO_2$	$2,409 \times 10^{13}$	0,00	0,00	[118]
$R_{4.134}$	$N + C_2O \rightarrow C + NCO$	$2,409 \times 10^{13}$	0,00	0,00	wie $R_{4.133}$
$R_{4.135}$	$O + C_2O \rightarrow CO + CO$	$4,818 \times 10^{13}$	0,00	0,00	[118]
$R_{4.136}$	$N + C_2O \rightarrow CN + CO$	$4,818 \times 10^{13}$	0,00	0,00	wie $R_{4.135}$
$R_{4.137}$	$O + C_2N \rightarrow C + NCO$	$2,409 \times 10^{13}$	0,00	0,00	wie $R_{4.133}$
$R_{4.138}$	$N + C_2N \rightarrow CN + CN$	$4,818 \times 10^{13}$	0,00	0,00	wie $R_{4.135}$
$R_{4.139}$	$O + C_2N \rightarrow CO + CN$	$4,818 \times 10^{13}$	0,00	0,00	wie $R_{4.135}$
$R_{4.140}$	$C + C_2O \rightarrow C_2 + CO$	$4,818 \times 10^{13}$	0,00	0,00	wie $R_{4.135}$
$R_{4.141}$	$C + C_2N \rightarrow C_2 + CN$	$4,818 \times 10^{13}$	0,00	0,00	wie $R_{4.135}$
$R_{4.142}$	$H + C_3 \rightarrow C_2 + CH$	$4,616 \times 10^{14}$	0,33	365,91	[106]*
$R_{4.143}$	$C + C_3 \rightarrow C_2 + C_2$	$3,915 \times 10^{14}$	0,18	111,38	[101]*
$R_{4.144}$	$N + C_3 \rightarrow C_2 + CN$	$1,321 \times 10^{15}$	-0,18	0,84	wie $R_{4.107}$
$R_{4.145}$	$O + C_3 \rightarrow C_2 + CO$	$7,494 \times 10^{17}$	-1,37	7,23	wie $R_{4.108}$
$R_{4.146}$	$H + NCO \rightarrow NH + CO$	$7,227 \times 10^{13}$	0,00	4,16	[57]
$R_{4.147}$	$H + NCO \rightarrow O + HCN$	$2,650 \times 10^{10}$	1,02	71,75	[57]
$R_{4.148}$	$C + NCO \rightarrow CN + CO$	$1,906 \times 10^{19}$	-1,38	28,74	[60]
$R_{4.149}$	$N + NCO \rightarrow CN + NO$	$1,271 \times 10^{15}$	-0,13	86,27	[124]*
$R_{4.150}$	$N + NCO \rightarrow CO + N_2$	$1,385 \times 10^{14}$	-0,25	0,00	[57]
$R_{4.151}$	$O + NCO \rightarrow CO + NO$	$4,336 \times 10^{13}$	0,00	0,00	[57]
$R_{4.152}$	$O + NCO \rightarrow CN + O_2$	$7,227 \times 10^{15}$	-0,78	61,44	[57]
$R_{4.153}$	$H + N_2O \rightarrow N_2 + OH$	$7,829 \times 10^{14}$	0,00	81,07	[57]
$R_{4.154}$	$O + N_2O \rightarrow NO + NO$	$9,033 \times 10^{13}$	0,00	115,82	[57]
$R_{4.155}$	$O + N_2O \rightarrow N_2 + O_2$	$3,674 \times 10^{12}$	0,00	66,68	[57]
$R_{4.156}$	$N + N_2O \rightarrow N_2 + NO$	$6,022 \times 10^8$	0,00	0,00	[125]

Nr.	Reaktionsgleichung	$A$	$n$	$E_a$	Quelle
$R_{4.157}$	$\text{H} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{OH}$	$2,519 \times 10^{14}$	0,00	2,83	[57]
$R_{4.158}$	$\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	$3,920 \times 10^{12}$	0,00	1,00	[105]
$R_{4.159}$	$\text{NO} + \text{OH} \rightarrow \text{NH} + \text{O}_2$	$9,971 \times 10^9$	0,17	234,15	[57]*
$R_{4.160}$	$\text{CH} + \text{CH} \rightarrow \text{C} + \text{CH}_2$	$2,690 \times 10^{12}$	-0,25	112,22	[114]*
$R_{4.161}$	$\text{CH} + \text{CH} \rightarrow \text{C}_2 + \text{H} + \text{H}$	$1,000 \times 10^{14}$	0,00	0,00	[106]
$R_{4.162}$	$\text{H}_2 + \text{NH} \rightarrow \text{H} + \text{NH}_2$	$5,552 \times 10^{11}$	0,52	66,15	[57]*
$R_{4.163}$	$\text{CH} + \text{NH} \rightarrow \text{C} + \text{NH}_2$	$8,019 \times 10^{10}$	0,05	37,66	[114]*
$R_{4.164}$	$\text{CH} + \text{NH} \rightarrow \text{N} + \text{CH}_2$	$6,338 \times 10^{10}$	0,05	79,88	[114]*
$R_{4.165}$	$\text{NH} + \text{NH} \rightarrow \text{N} + \text{NH}_2$	$9,515 \times 10^{13}$	0,00	54,21	[126]
$R_{4.166}$	$\text{CH} + \text{OH} \rightarrow \text{C} + \text{H}_2\text{O}$	$7,667 \times 10^{10}$	-0,06	4,01	[114]*
$R_{4.167}$	$\text{CH} + \text{OH} \rightarrow \text{O} + \text{CH}_2$	$2,121 \times 10^{13}$	0,19	55,43	[117]*
$R_{4.168}$	$\text{OH} + \text{NH} \rightarrow \text{O} + \text{NH}_2$	$1,002 \times 10^{12}$	0,10	48,22	[110]
$R_{4.169}$	$\text{H}_2 + \text{C}_2 \rightarrow \text{H} + \text{C}_2\text{H}$	$6,600 \times 10^{13}$	0,00	33,26	[101]
$R_{4.170}$	$\text{C}_2 + \text{CH} \rightarrow \text{H} + \text{C}_3$	$1,995 \times 10^{14}$	0,00	0,00	[106]
$R_{4.171}$	$\text{C}_2 + \text{NH} \rightarrow \text{H} + \text{C}_2\text{N}$	$1,995 \times 10^{14}$	0,00	0,00	wie $R_{4.170}$
$R_{4.172}$	$\text{C}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{C}_2\text{O}$	$1,204 \times 10^{13}$	0,00	0,00	[118]
$R_{4.173}$	$\text{C}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{CO} + \text{CH}$	$1,000 \times 10^{13}$	0,00	0,00	abgeschätzt
$R_{4.174}$	$\text{H}_2 + \text{CN} \rightarrow \text{H} + \text{HCN}$	$1,084 \times 10^5$	2,60	7,98	[57]
$R_{4.175}$	$\text{CH} + \text{CN} \rightarrow \text{N} + \text{C}_2\text{H}$	$5,000 \times 10^{13}$	0,00	108,09	wie $R_{4.81}$
$R_{4.176}$	$\text{CN} + \text{OH} \rightarrow \text{CH} + \text{NO}$	$5,513 \times 10^{11}$	0,23	211,85	[57]*
$R_{4.177}$	$\text{CN} + \text{OH} \rightarrow \text{O} + \text{HCN}$	$6,022 \times 10^{12}$	0,00	8,31	[102]
$R_{4.178}$	$\text{CN} + \text{OH} \rightarrow \text{CO} + \text{NH}$	$3,011 \times 10^{13}$	0,00	1,66	wie $R_{4.82}$
$R_{4.179}$	$\text{CN} + \text{NH} \rightarrow \text{CH} + \text{N}_2$	$5,902 \times 10^{14}$	-0,40	0,00	wie $R_{4.26}$
$R_{4.180}$	$\text{C}_2 + \text{CN} \rightarrow \text{N} + \text{C}_3$	$5,000 \times 10^{13}$	0,00	108,09	wie $R_{4.81}$
$R_{4.181}$	$\text{C}_2 + \text{CN} \rightarrow \text{C} + \text{C}_2\text{N}$	$4,700 \times 10^{13}$	0,00	36,17	wie $R_{4.34}$
$R_{4.182}$	$\text{CN} + \text{CN} \rightarrow \text{C}_2 + \text{N}_2$	$9,997 \times 10^{12}$	0,00	0,00	[127]
$R_{4.183}$	$\text{H}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{O} + \text{CH}_2$	$1,755 \times 10^{13}$	0,52	746,25	[128]*

Nr.	Reaktionsgleichung	$A$	$n$	$E_a$	Quelle
$R_{4.184}$	$\text{CH} + \text{CO} \rightarrow \text{H} + \text{C}_2\text{O}$	$1,849 \times 10^{11}$	0,00	0,00	[129]
$R_{4.185}$	$\text{NH} + \text{CO} \rightarrow \text{CH} + \text{NO}$	$9,119 \times 10^{12}$	0,25	441,24	[57]*
$R_{4.186}$	$\text{NH} + \text{CO} \rightarrow \text{H} + \text{NCO}$	$9,816 \times 10^7$	1,34	98,83	[102]*
$R_{4.187}$	$\text{C}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{O} + \text{C}_3$	$2,000 \times 10^{17}$	-1,00	482,24	wie $R_{4.76}$
$R_{4.188}$	$\text{CN} + \text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{NCO}$	$1,500 \times 10^{16}$	-0,49	547,10	[60]
$R_{4.189}$	$\text{CH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{N} + \text{HCN}$	$2,242 \times 10^9$	0,88	83,98	[130]
$R_{4.190}$	$\text{C}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{CN} + \text{CN}$	$1,500 \times 10^{13}$	0,00	174,60	[131]
$R_{4.191}$	$\text{CO} + \text{N}_2 \rightarrow \text{CN} + \text{NO}$	$1,647 \times 10^{10}$	0,44	638,43	[124]*
$R_{4.192}$	$\text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{HNO}$	$1,391 \times 10^{13}$	0,00	236,00	[105]
$R_{4.193}$	$\text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{O} + \text{NH}_2$	$1,421 \times 10^{13}$	0,06	345,94	[110]
$R_{4.194}$	$\text{CH} + \text{NO} \rightarrow \text{CN} + \text{OH}$	$1,144 \times 10^{12}$	0,00	0,00	[57]
$R_{4.195}$	$\text{CH} + \text{NO} \rightarrow \text{CO} + \text{NH}$	$9,154 \times 10^{12}$	0,00	0,00	[57]
$R_{4.196}$	$\text{CH} + \text{NO} \rightarrow \text{O} + \text{HCN}$	$7,895 \times 10^{13}$	0,00	0,00	[57]
$R_{4.197}$	$\text{CH} + \text{NO} \rightarrow \text{N} + \text{CHO}$	$6,865 \times 10^{12}$	0,00	0,00	[57]
$R_{4.198}$	$\text{CH} + \text{NO} \rightarrow \text{H} + \text{NCO}$	$1,487 \times 10^{13}$	0,00	0,00	[57]
$R_{4.199}$	$\text{NH} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{OH}$	$6,092 \times 10^{13}$	-0,50	0,50	[132]
$R_{4.200}$	$\text{NH} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}$	$2,491 \times 10^{16}$	-1,03	3,49	[132]
$R_{4.201}$	$\text{CN} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}$	$2,511 \times 10^{10}$	0,00	0,00	[133]
$R_{4.202}$	$\text{CN} + \text{NO} \rightarrow \text{N} + \text{NCO}$	$9,600 \times 10^{13}$	0,00	176,27	[124]
$R_{4.203}$	$\text{NO} + \text{NO} \rightarrow \text{O} + \text{N}_2\text{O}$	$2,849 \times 10^8$	1,05	254,80	[105]*
$R_{4.204}$	$\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H} + \text{HO}_2$	$1,451 \times 10^{14}$	0,00	237,00	[59]
$R_{4.205}$	$\text{CH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{OH}$	$1,801 \times 10^{11}$	0,00	0,00	[134]
$R_{4.206}$	$\text{CH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{CHO}$	$9,997 \times 10^{12}$	0,00	0,00	[135]
$R_{4.207}$	$\text{NH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{HNO}$	$2,409 \times 10^{13}$	0,00	57,95	[57]
$R_{4.208}$	$\text{NH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{OH}$	$9,033 \times 10^{10}$	0,00	6,40	[57]
$R_{4.209}$	$\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{HO}_2$	$2,228 \times 10^{13}$	0,00	220,00	[59]
$R_{4.210}$	$\text{C}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{C}_2\text{O}$	$1,686 \times 10^{14}$	0,00	33,84	[136]**

Nr.	Reaktionsgleichung	$A$	$n$	$E_a$	Quelle
$R_{4.211}$	$\text{CN} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{NCO}$	$7,227 \times 10^{12}$	0,00	1,75	[57]
$R_{4.212}$	$\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{N}_2\text{O}$	$2,489 \times 10^{10}$	0,94	445,48	[105]*
$R_{4.213}$	$\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{NO}_2$	$2,037 \times 10^{10}$	0,50	191,60	[105]
$R_{4.214}$	$\text{CH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{OH}$	$4,577 \times 10^{16}$	-1,42	0,00	[57]
$R_{4.215}$	$\text{NH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{NH}_2$	$1,199 \times 10^8$	1,60	117,00	[110]
$R_{4.216}$	$\text{NO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{HNO}$	$8,116 \times 10^{12}$	0,34	292,77	[105]*
$R_{4.217}$	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{HO}_2$	$4,649 \times 10^{12}$	0,00	310,00	[137]
$R_{4.218}$	$\text{NH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{HNO}$	$6,391 \times 10^{13}$	-0,19	76,27	[138]*
$R_{4.219}$	$\text{OH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{HO}_2$	$1,519 \times 10^{17}$	-0,51	357,89	[59]*
$R_{4.220}$	$\text{CN} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{NCO}$	$4,000 \times 10^{14}$	0,00	159,64	[60]
$R_{4.221}$	$\text{NO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{NO}_2$	$2,845 \times 10^{15}$	-0,26	367,83	[105]*
$R_{4.222}$	$\text{OH} + \text{HCN} \rightarrow \text{CO} + \text{NH}_2$	$6,444 \times 10^{10}$	0,00	48,97	[139]
$R_{4.223}$	$\text{OH} + \text{HCN} \rightarrow \text{CN} + \text{H}_2\text{O}$	$3,914 \times 10^6$	1,83	43,07	[57]
$R_{4.224}$	$\text{CO} + \text{HCN} \rightarrow \text{CN} + \text{CHO}$	$8,396 \times 10^{15}$	-0,25	458,97	[102]*
$R_{4.225}$	$\text{NO} + \text{HCN} \rightarrow \text{CN} + \text{HNO}$	$1,670 \times 10^{14}$	-0,18	315,41	[102]*
$R_{4.226}$	$\text{NH} + \text{HCN} \rightarrow \text{N}_2 + \text{CH}_2$	$1,033 \times 10^{14}$	-0,40	51,23	[140]*
$R_{4.227}$	$\text{CO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{CO}_2$	$1,512 \times 10^{14}$	0,00	98,94	[59]
$R_{4.228}$	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{M} \rightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{H} + \text{M}$	$6,945 \times 10^{39}$	-6,06	558,00	[101]

Tabelle 7.1: Reaktionsmechanismus zur kinetischen Modellierung chemischer Prozesse im Zündfunken.

Parametrisierung der Geschwindigkeitskonstante:  $k = A \cdot T^n \cdot \exp(-E_a/RT)$  in den Einheiten kJ, s, cm, mol.

\*) Die Geschwindigkeitskonstante wurde nach dem detaillierten Gleichgewicht mittels thermodynamischer Daten [20] der an der Reaktion beteiligten Spezies aus den Geschwindigkeitskonstanten der in der betreffenden Literaturstelle angegebenen Rückreaktion berechnet.

\*\*) in Anlehnung an betreffende Literaturstelle.

**7.2. Messwerte für die Reaktion OH + C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>**

Nr.	<i>T</i> / K	<i>p</i> / bar	[C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> ] / 10 <sup>16</sup> cm <sup>-3</sup>	<i>k</i> <sub>1,1</sub> / 10 <sup>-11</sup> cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>
1	287	6,45	2,03	0,92
2	287	6,20	1,95	0,88
3	287	6,65	2,09	0,98
4	287	5,90	1,86	0,86
5	287	5,75	1,81	0,81
6	288	5,55	1,75	0,89
7	288	5,35	1,68	0,89
8	288	4,80	1,51	1,00
9	288	5,15	1,62	0,92
10	288	4,40	1,38	0,89
11	288	4,15	1,30	0,93
12	288	4,65	1,46	0,87
13	290	21,70	2,50	0,75
14	291	2,55	0,94	1,09
15	291	2,70	1,00	1,06
16	291	2,80	1,03	1,11
17	291	3,05	1,13	0,90
18	292	21,15	2,42	0,89
19	292	20,65	1,67	1,08
20	292	20,90	1,69	0,95
21	292	7,35	1,13	1,04
22	292	7,65	1,18	1,13
23	292	7,95	1,22	1,23
24	292	7,25	1,11	1,18
25	293	19,95	2,59	1,20

---

Nr.	$T / \text{K}$	$p / \text{bar}$	$[\text{C}_4\text{H}_2] / 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	$k_{1,1} / 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
26	293	20,15	2,61	1,56
27	293	19,65	2,55	1,16
28	293	10,60	0,91	1,45
29	293	10,40	0,89	1,51
30	293	10,85	0,93	1,48
31	293	11,10	0,95	1,43
32	293	11,80	1,01	1,43
33	293	18,05	1,58	1,34
34	293	17,80	1,56	1,16
35	293	22,65	1,98	1,19
36	293	20,35	2,64	1,33
37	293	20,90	1,83	1,21
38	293	24,80	2,08	0,86
39	293	22,50	1,97	1,14
40	293	23,10	1,87	0,62
41	293	22,50	1,82	0,96
42	293	23,00	1,86	0,82
43	293	22,20	1,94	1,01
44	293	27,75	2,33	1,12
45	293	21,80	1,91	1,13
46	293	21,10	1,85	1,05
47	293	21,40	1,87	1,16
48	293	30,30	2,54	1,03
49	293	30,05	2,52	1,17
50	293	28,15	2,36	0,97
51	293	30,45	2,55	1,06
52	295	20,75	2,35	0,72

---

Nr.	$T / \text{K}$	$p / \text{bar}$	$[\text{C}_4\text{H}_2] / 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	$k_{1,1} / 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
53	295	20,45	2,32	0,84
54	298	20,05	2,25	1,06
55	299	17,10	1,91	0,94
56	300	19,65	2,19	1,01
57	300	19,45	2,17	0,95
58	305	17,45	1,91	0,81
59	305	17,75	1,94	0,79
60	306	18,10	1,98	0,95
61	307	18,45	2,00	0,85
62	308	18,70	2,03	0,78
63	327	20,45	1,60	1,12
64	328	20,35	1,59	1,14
65	328	20,25	1,58	1,17
66	328	20,05	1,57	1,17
67	328	19,80	1,55	1,09
68	329	19,25	1,50	1,17
69	331	28,90	2,14	1,01
70	331	29,40	2,18	0,89
71	332	9,85	0,74	1,32
72	335	8,75	1,17	1,43
73	335	8,95	1,20	1,40
74	335	9,50	1,27	1,01
75	335	10,05	1,35	1,29
76	335	10,70	1,43	1,20
77	335	10,45	1,40	0,95
78	336	11,15	1,49	1,25
79	336	11,50	1,54	1,24



---

Nr.	$T / \text{K}$	$p / \text{bar}$	$[\text{C}_4\text{H}_2] / 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	$k_{1,1} / 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
80	336	12,05	1,61	1,14
81	336	11,85	1,58	0,90
82	402	7,55	1,70	0,88
83	402	7,95	1,79	0,90
84	402	7,75	1,74	0,97
85	402	7,15	1,61	0,96
86	402	7,30	1,64	0,94
87	408	22,40	1,30	0,94
88	408	22,30	1,29	1,08
89	411	26,75	1,60	0,70
90	415	17,05	1,05	0,84
91	417	27,20	1,60	0,80
92	418	17,05	1,04	0,87
93	418	8,95	0,54	1,26
94	418	9,15	0,55	1,31
95	419	17,35	1,06	1,02
96	479	24,15	1,24	0,64
97	485	3,35	0,74	1,01
98	485	3,70	0,82	0,99
99	485	3,50	0,77	1,05
100	485	3,85	0,85	1,17
101	485	4,00	0,89	1,14
102	485	4,15	0,92	1,16
103	486	4,35	0,96	1,04
104	487	4,50	0,99	0,94
105	487	4,85	1,07	0,99
106	487	5,15	1,13	1,03

---

Nr.	$T / \text{K}$	$p / \text{bar}$	$[\text{C}_4\text{H}_2] / 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	$k_{1,1} / 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
107	488	5,45	1,20	1,29
108	489	5,70	1,25	1,31
109	489	5,95	1,31	1,04
110	489	6,25	1,37	1,01
111	489	8,80	0,45	1,27
112	490	6,55	1,43	1,19
113	491	6,80	1,49	1,20
114	492	16,35	0,85	1,08
115	492	7,05	1,54	0,99
116	497	19,30	1,47	0,56
117	499	11,70	2,12	1,33
118	500	11,40	2,06	1,10
119	500	10,90	1,97	1,16
120	500	11,15	2,02	0,98
121	501	10,70	1,93	1,14
122	502	10,35	1,87	1,05
123	503	10,00	1,80	1,19
124	507	9,20	1,64	1,21
125	507	8,95	1,60	0,99
126	507	8,55	1,53	1,36
127	509	9,50	1,69	1,16
128	584	10,15	1,87	1,09
129	584	9,95	1,83	1,08
130	584	9,75	1,79	1,04
131	585	9,65	1,77	0,93
132	585	9,40	1,73	0,93
133	585	9,20	1,69	0,90

Nr.	$T / \text{K}$	$p / \text{bar}$	$[\text{C}_4\text{H}_2] / 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	$k_{1,1} / 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
134	585	7,80	1,43	0,95
135	585	8,15	1,50	1,11
136	585	8,65	1,59	0,94
137	585	7,95	1,46	0,88
138	585	7,55	1,39	1,03
139	586	9,05	1,66	0,90
140	586	8,80	1,61	1,02
141	586	8,40	1,54	0,94
142	661	9,00	1,58	0,71
143	665	7,90	1,38	1,12
144	665	8,10	1,41	0,97
145	667	8,45	1,47	0,81
146	667	6,75	1,17	0,83
147	668	6,95	1,21	1,04
148	668	7,25	1,26	1,26
149	669	8,65	1,50	0,99
150	670	9,90	1,71	0,91

### 7.3. Messwerte für die Reaktion $\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_4$

Nr.	$T / \text{K}$	$p / \text{bar}$	$[\text{C}_4\text{H}_4] / 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	$k_{1,2} / 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
1	295	4,10	0,56	2,68
2	295	4,40	0,60	2,43
3	295	3,95	0,54	2,69
4	295	3,70	0,50	2,82
5	295	3,00	0,41	2,89

---

Nr.	$T / \text{K}$	$p / \text{bar}$	$[\text{C}_4\text{H}_4] / 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	$k_{1,2} / 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
6	295	3,25	0,44	2,49
7	295	2,70	0,37	2,56
8	295	3,40	0,46	3,19
9	295	4,25	0,94	2,88
10	295	3,75	0,83	3,44
11	295	3,65	0,80	3,48
12	295	6,70	0,79	2,88
13	295	4,05	0,89	3,30
14	295	2,50	0,34	2,85
15	295	2,00	0,27	2,48
16	295	3,10	0,68	3,39
17	295	3,30	0,73	3,28
18	295	2,25	0,31	2,42
19	295	2,90	0,64	3,17
20	295	2,65	0,58	3,24
21	296	6,25	0,77	3,11
22	296	6,00	0,74	3,29
23	296	5,85	0,72	2,85
24	296	5,55	0,68	3,20
25	296	6,45	0,79	2,96
26	296	9,95	0,88	3,60
27	296	1,70	0,37	3,40
28	296	9,40	0,83	4,07
29	296	2,00	0,44	3,11
30	296	2,15	0,47	3,24
31	296	2,45	0,54	3,14
32	296	5,15	0,63	3,11

---

Nr.	$T / \text{K}$	$p / \text{bar}$	$[\text{C}_4\text{H}_4] / 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	$k_{1,2} / 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
33	296	5,40	0,66	3,39
34	296	6,20	0,73	3,09
35	296	5,05	0,60	2,96
36	296	5,40	0,64	3,13
37	296	5,55	0,65	2,94
38	296	5,75	0,68	3,11
39	296	6,00	0,71	3,05
40	296	6,45	0,76	2,97
41	296	4,25	0,50	3,07
42	296	4,45	0,52	2,97
43	296	4,65	0,55	3,07
44	296	4,85	0,57	2,98
45	296	4,05	0,48	3,15
46	297	8,95	0,79	4,11
47	297	8,25	0,73	4,05
48	297	8,05	0,71	4,11
49	297	7,85	0,69	4,31
50	297	8,45	0,75	4,21
51	297	8,70	0,77	4,28
52	297	9,10	0,80	3,94
53	297	9,25	0,82	4,26
54	297	9,65	0,85	3,58
55	297	7,25	0,64	4,29
56	297	7,45	0,66	4,00
57	297	7,65	0,68	4,14
58	297	7,10	0,63	4,12
59	297	6,85	0,60	3,97

---

Nr.	$T / \text{K}$	$p / \text{bar}$	$[\text{C}_4\text{H}_4] / 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	$k_{1,2} / 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
60	297	6,65	0,59	4,15
61	297	6,45	0,57	4,08
62	297	4,95	0,60	3,25
63	316	4,60	0,36	2,52
64	319	4,30	0,33	2,75
65	319	4,00	0,31	2,86
66	319	3,60	0,28	2,86
67	319	3,80	0,29	2,94
68	319	2,60	0,20	2,80
69	319	3,25	0,25	2,79
70	319	2,90	0,22	2,94
71	319	2,00	0,15	2,79
72	319	2,35	0,18	2,99
73	321	1,65	0,13	2,59
74	358	6,65	0,67	2,68
75	359	6,90	0,70	2,69
76	361	7,10	0,71	2,71
77	361	7,35	0,74	2,67
78	362	7,45	0,75	2,64
79	364	7,75	0,77	2,42
80	366	7,95	0,79	2,40
81	367	4,70	0,51	2,74
82	368	4,95	0,54	2,15
83	369	5,15	0,56	2,26
84	370	7,00	0,66	2,49
85	370	7,25	0,68	2,47
86	370	7,45	0,70	2,54

---

Nr.	$T / \text{K}$	$p / \text{bar}$	$[\text{C}_4\text{H}_4] / 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	$k_{1,2} / 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
87	371	5,40	0,58	2,19
88	372	7,65	0,72	2,50
89	372	7,85	0,74	2,45
90	373	8,15	0,76	2,51
91	373	5,60	0,60	2,36
92	375	8,30	0,77	2,58
93	375	8,55	0,80	2,37
94	375	8,75	0,81	2,34
95	376	5,75	0,61	2,46
96	378	8,95	0,83	2,41
97	379	9,25	0,85	2,25
98	387	4,95	0,31	2,78
99	387	5,20	0,33	2,54
100	387	6,00	0,38	2,85
101	387	5,50	0,35	2,94
102	387	6,30	0,40	2,75
103	387	6,50	0,41	2,72
104	387	5,70	0,36	2,90
105	387	7,45	0,47	2,69
106	387	7,25	0,46	2,66
107	387	6,80	0,43	2,90
108	387	6,95	0,44	2,70
109	388	8,50	0,54	2,66
110	388	8,10	0,51	2,65
111	388	7,80	0,50	2,72
112	388	9,05	0,58	2,59
113	388	8,80	0,56	2,66

---

Nr.	$T / \text{K}$	$p / \text{bar}$	$[\text{C}_4\text{H}_4] / 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	$k_{1,2} / 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
114	388	9,30	0,59	2,69
115	388	9,55	0,61	2,54
116	388	9,75	0,62	2,49
117	391	9,95	0,63	2,36
118	443	2,90	0,49	1,34
119	444	3,40	0,58	1,40
120	444	3,65	0,62	1,42
121	446	3,95	0,67	1,41
122	446	4,15	0,70	1,44
123	447	4,40	0,74	1,39
124	447	9,60	0,75	1,91
125	447	9,80	0,76	1,98
126	448	10,05	0,78	1,85
127	448	10,25	0,80	1,81
128	448	8,20	0,66	1,94
129	448	10,45	0,81	1,75
130	448	4,70	0,79	1,34
131	449	8,45	0,68	1,95
132	450	10,65	0,83	1,49
133	451	4,90	0,82	1,32
134	451	8,70	0,70	1,98
135	452	8,85	0,71	1,86
136	455	9,10	0,72	1,86
137	456	9,30	0,74	1,84
138	459	6,10	0,53	1,49
139	461	6,30	0,55	1,71
140	463	6,50	0,56	1,51



---

Nr.	$T / \text{K}$	$p / \text{bar}$	$[\text{C}_4\text{H}_4] / 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	$k_{1,2} / 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
141	467	6,70	0,57	1,75
142	477	10,35	0,53	1,78
143	478	10,60	0,55	1,68
144	479	10,85	0,56	1,64
145	480	11,05	0,57	1,69
146	482	11,35	0,58	1,67
147	482	11,60	0,59	1,62
148	483	11,85	0,60	1,66
149	485	12,10	0,61	1,72
150	487	12,40	0,63	1,70
151	490	12,75	0,64	1,69
152	495	13,15	0,65	1,57
153	532	9,55	0,65	1,62
154	532	9,80	0,67	1,37
155	545	10,00	0,66	1,67
156	547	10,30	0,68	1,56
157	549	7,05	0,51	1,58
158	549	7,20	0,53	1,28
159	551	13,45	0,60	1,55
160	551	7,50	0,55	1,30
161	551	13,75	0,61	1,50
162	553	14,00	0,62	1,47
163	553	14,30	0,64	1,63
164	553	14,50	0,65	1,50
165	554	14,80	0,66	1,50
166	555	15,10	0,67	1,44
167	556	15,40	0,68	1,58

---

Nr.	$T / \text{K}$	$p / \text{bar}$	$[\text{C}_4\text{H}_4] / 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	$k_{1,2} / 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
168	556	7,80	0,56	1,50
169	556	15,65	0,69	1,52
170	558	15,95	0,70	1,46
171	558	16,20	0,71	1,57
172	560	16,40	0,72	1,46
173	561	16,70	0,73	1,66
174	565	16,95	0,74	1,57
175	597	11,25	0,68	1,36
176	598	10,65	0,65	1,61
177	598	11,00	0,67	1,43
178	598	8,10	0,54	1,18
179	599	8,35	0,56	1,18
180	603	8,80	0,59	1,29
181	625	18,65	0,74	1,35
182	625	18,30	0,72	1,40
183	625	18,95	0,75	1,43
184	625	17,25	0,68	1,48
185	625	17,60	0,69	1,42
186	626	19,20	0,76	1,32
187	629	17,90	0,70	1,35
188	678	10,70	0,63	1,45
189	680	11,50	0,68	1,18
190	681	11,30	0,66	1,59
191	682	11,60	0,68	1,16
192	683	11,90	0,70	1,20
193	685	12,20	0,71	1,11
194	687	12,50	0,73	1,05

---

Nr.	$T / \text{K}$	$p / \text{bar}$	$[\text{C}_4\text{H}_4] / 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	$k_{1,2} / 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
195	712	14,35	0,81	1,27
196	712	13,90	0,78	1,20
197	712	14,15	0,80	1,29
198	712	13,40	0,75	1,22
199	712	13,05	0,73	1,25
200	713	15,00	0,84	1,31
201	713	14,75	0,83	1,36
202	713	15,35	0,86	1,35
203	713	15,55	0,87	1,30
204	713	15,85	0,89	1,14
205	715	16,05	0,90	1,31
206	718	16,30	0,91	1,40
207	738	18,75	1,02	1,41
208	740	18,50	1,00	1,61
209	740	18,30	0,99	1,42
210	740	18,05	0,98	1,50
211	740	17,80	0,96	1,45
212	740	17,60	0,95	1,40
213	740	16,65	0,90	1,38
214	740	17,20	0,93	1,34
215	740	16,90	0,91	1,41
216	741	17,35	0,94	1,52

---

## 7.4. Verwendete Chemikalien

Substanz	Summenformel	CAS-Nr.	Hersteller	Reinheit
trans-1,4-Dichlor-2-buten	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub>	110-57-6	Fluka	≥ 97,0 %
1,4-Dichlor-2-buten	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	821-10-3	Aldrich	99 %
Dimethylsulfoxid	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> OS	67-68-5	Roth	≥ 99,8 %
Ethan	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	74-84-0	Air Liquide	99,95 %
Ethen	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	74-85-1	Air Liquide	99,7 %
Ethin	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	74-86-2	Air Liquide	99,6 %
Ethylenglykol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	107-21-1	Roth	≥ 99,5 %
Ethylenglykolbutylether	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	111-76-2	Fluka	≥ 98,0 %
Helium	He	7440-59-7	Air Liquide	99,999 %
Kaliumhydroxid	KOH	1310-58-3	Roth	≥ 85 %
Kaliumnitrat	KNO <sub>3</sub>	7757-79-1	Merck	> 99,0 %
Methan	CH <sub>4</sub>	74-82-8	Air Liquide	99,95 %
Propan	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	74-98-6	Air Liquide	99,95 %
Propen	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	115-07-1	Aldrich	> 99 %
Propin	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	74-99-7	Aldrich	> 99 %
Stickstoff	N <sub>2</sub>	7727-37-9	Air Liquide	99,999 %

## 8. Literaturverzeichnis

- [1] Ribeiro, T.; Volkery, A.; Pirc-Velkavrh, A.; Vos, H.; Hoogeveen, Y. *The European Environment – State and Outlook 2010 – Assessment of Global Megatrends*, European Environment Agency, Copenhagen **2010**.
- [2] Brook, R. D.; Rajagopalan, S.; Pope III, C. A.; Brook, J. R.; Bhatnagar, A.; Diez-Roux, V.; Holguin, F.; Hong, Y.; Luepker, R. V.; Mittleman, M. A.; et al. *Circulation* **2010**, 121, 2331.
- [3] Zhao, F.; Lai, M.-C.; Harrington, D. L. *Prog. Energ. Combust. Sci.* **1999**, 25, 437.
- [4] Buri, S.; Kubach, H.; Spicher, U. *Int. J. Engine Res.* **2010**, 11, 473.
- [5] Drake, M. C.; French, D. T.; Fansler, T. D. *Proc. Combust. Inst.* **1996**, 26, 2581.
- [6] Merer, R. M.; Wallace, J. S. *SAE Technical Paper Series* **1995**, 950164.
- [7] Richter, H.; Howard, J. B. *Prog. Energ. Combust. Sci.* **2000**, 26, 565.
- [8] Einstein, A. *Physik. Z.* **1917**, 18, 121.
- [9] Atkins, P. W.; Friedman, R. S. in *Molecular Quantum Mechanics*, Third Edition, Oxford University Press, New York **1997**.
- [10] Demtröder, W. *Experimentalphysik 3 – Atome, Moleküle und Festkörper*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg **1996**.
- [11] Arrhenius, S. A. *Z. Phys. Chem.* **1889**, 4, 226.
- [12] Lindemann, F. A. *Trans. Faraday Soc.* **1922**, 17, 598.
- [13] Troe, J. *J. Phys. Chem.* **1979**, 83, 114.
- [14] Hinshelwood, C. N. *Proc. Roy. Soc. A* **1926**, 113, 230.

- [15] Troe, J. J. *Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, *90*, 2303.
- [16] Chase, M. W., Jr.; Davies, C. A.; Downey, J. R., Jr.; Frurip, D. J.; McDonald, R. A.; Syverud, A. N. in *JANAF Thermochemical Tables*, Third Edition, American Chemical Society **1985**.
- [17] Gurvich, L. V.; Veyts, I. V.; Alcock, C. B. *Thermodynamic Properties of Individual Substances*, Fourth Edition, Hemisphere Publishing 1989.
- [18] Oak Ridge National Laboratory, Thermodynamics Resource, (<http://www.sandia.gov/HiTempThermo/mp4search.html>), Sandia National Laboratories for the US Department of Energy.
- [19] Burcat, A.; Ruscic, B. *Third Millenium Ideal Gas And Condensed Phase Thermochemical Database for Combustion with Updates from Active Thermochemical Tables* (<http://garfield.chem.elte.hu/Burcat/THERM.DAT>).
- [20] NASA, <http://cea.grcnasa.gov/>.
- [21] Steinfeld, J. I.; Francisco, J. S.; Hase, W. L. *Chemical Kinetics and Dynamics*, Second Edition, Prentice-Hall **1998**.
- [22] Press, W. H.; Teukolsky, S. A.; Vetterling, W. T.; Flannery, B. P. *Numerical Recipes in FORTRAN – The Art of Scientific Computing*, Second Edition, Cambridge University Press **1992**.
- [23] Stoer, J.; Bulirsch, R. „*Numerische Mathematik 2*“, 5. Auflage, Springer Verlag, Berlin Heidelberg **2005**.
- [24] Schwarz, H.-R.; Köckler, N. „*Numerische Mathematik*“, 5. Auflage, Teubner Verlag, Wiesbaden **2004**.
- [25] Hanke-Bourgeois, M. „*Grundlagen der Numerischen Mathematik und des Wissenschaftlichen Rechnens*“, 3. Auflage, Teubner Verlag, Wiesbaden **2009**.
- [26] Warnatz, J *HOMREA Version 2.5*, Universität Heidelberg (IWR), **2002**
- [27] Petzold, L. R. *Sandia Report* **1982**, SAND82-8637.

- [28] Deuffhard, P.; Hairer, E.; Zugck, J. *Numer. Math.* **1987**, *51*, 501.
- [29] *LabVIEW<sup>TM</sup> 7*, National Instruments **2003**.
- [30] Bentz, T *VisHom Version 2.0*, Universität Karlsruhe **2008**.
- [31] Kee, R. J.; Rupley, F. M.; Miller, J. A. Sandia Report **1989**, SAND89-8009.
- [32] Kawahara, N.; Tomita, E.; Takemoto, S.; Ikeda, Y. *Spectrochim. Acta Part B* **2009**, *64*, 1085.
- [33] Fansler, T. D.; Stojkovic, B.; Drake, M. C.; Rosalik, M. E. *Appl. Phys. B* **2002**, *75*, 577.
- [34] Fansler, T. D.; Drake, M. C. *J. Phys.: Conf. Ser.* **2006**, *45*, 1.
- [35] Spindler, R. J. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **1965**, *5*, 165.
- [36] Knowles, P. J.; Werner, H. J.; Hay, P. J.; Cartwright, D. C. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 7334.
- [37] Keck, J. C.; Camm, J.; Kivel, B.; Wentinck Jr., T. *Ann. Phys.* **1959**, *7*, 1.
- [38] Patch, R. W., Shackleford, W. L.; Penner, S. S. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **1961**, *2*, 263.
- [39] Keck, J. C.; Allen, R. A.; Taylor, R. L. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **1963**, *3*, 335.
- [40] Heil, T. G.; Schaefer III, H. F. *Astrophys. J.* **1971**, *163*, 425.
- [41] Krause, H. F. *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 3871.
- [42] Reisler, H.; Mangir, M.; Wittig, C. *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 2109.
- [43] Ristanovic, A.; Fernandez, A.; Fontijn, A. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 8291.
- [44] Provencher, G. M.; McKenney, D. J. *Can. J. Chem.* **1972**, *50*, 2527.
- [45] Young, R. A.; Morrow, W. *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*, 1005.
- [46] Tokue, I.; Kuchitsu, K. *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *34*, 369.

- [47] Nishiyama, I.; Kondow, T.; Kuchitsu, K. *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *62*, 462.
- [48] Grigorian, G.; Cenian, A. *Plasma Chem. Plasma Process* **2011**, *31*, 337.
- [49] Gorbal, M. R.; Savadatti, M. I. *Chem. Rev.* **1982**, *82*, 527.
- [50] Heywood, J. B. in: *Internal Combustion Engine Fundamentals*, McGraw-Hill, New York, **1988**.
- [51] Thiele, M.; Selle, S.; Riedel, U.; Warnatz, J.; Maas, U. *Proc. Combust. Inst.* **2000**, *28*, 1177.
- [52] Thiele, M.; Selle, S.; Riedel, U.; Warnatz, J.; Schießl, R.; Maas, U. *SAE Technical Paper* **2002**, 2002-01-1110.
- [53] Göpel, W.; Wiemhöfer, H.-D. in *Statistische Thermodynamik*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin **2000**.
- [54] National Institute of Standards and Technology (NIST), *NIST Chemistry WebBook* (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>), **2011**.
- [55] Petrie, S.; Bohme, D. K.; Viggiano, A. (Ed.) *Mass Spectrom. Rev.* **2007**, *26*, 258.
- [56] Maly, R. in *Fuel Economy in Road Vehicles Powered by Spark Ignition Engines*, (Hillard, J. C.; Springer, G. S. eds.), Plenum Press, New York, **1984**.
- [57] Baulch, D. L.; Bowman, C. T.; Cobos, C. J.; Cox, R. A.; Just, Th.; Kerr, J. A.; Pilling, M. J.; Stocker, D.; Troe, J.; Tsang, W.; Walker, R. W.; Warnatz, J. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2005**, *34*, 757.
- [58] Koffi-Kpante, K.; Zeitoun, D.; Labracherie, L. *Shock Waves* **1997**, *7*, 351.
- [59] Tsang, W.; Hampson, R. F. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1986**, *15*, 1087.
- [60] Park, C.; Howe, J. T.; Jaffe, R. L.; Candler, G. V.; *J. Thermophys. Heat Transfer* **1994**, *8*, 9.
- [61] Dean, A. J.; Hanson, R. K.; Bowman, C. T. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 3180.
- [62] Deppe, J.; Friedrichs, G.; Ibrahim, A.; Römmling H.-J.; Wagner, H. G. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 1474.



- 
- [63] Fehsenfeld, F. C.; Evenson, K. M.; Broida, H. P. *Rev. Sci. Instrum.* **1965**, *36*, 294.
- [64] Lofthus, A.; Krupenie, P. H. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1977**, *6*, 113.
- [65] Rosati, R. E.; Pappas, D.; Johnsen, R.; Golde, M. F. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 154303.
- [66] Avery, H. E.; Bradley, J. N.; Tuffnell, R. *Trans. Faraday Soc.* **1964**, *60*, 335.
- [67] Ndiaye, A. A.; Lago, V. *Plasma Sources Sci. Technol.* **2011**, *20*, 015015
- [68] Es-sebbar, E.; Benilan, Y.; Jolly, A.; Gazeau, M.-C. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2009**, *42*, 135206.
- [69] Mechold, L.; Röpcke, J.; Duten, X.; Rousseau, A. *Plasma Sources Sci. Technol.* **2001**, *10*, 52.
- [70] Guerra, V. ; Sá, P.; Loureiro, J. *J. Phys. Conf. Ser.* **2006**, *63*, 012007
- [71] Wahner, A.; Moortgat, G. K. *Chem. Unserer Zeit* **2007**, *41*, 192.
- [72] Atkinson, R.; Arey, J. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4605.
- [73] Elshorbany, Y.; Barnes, I.; Becker, I.; Kleffmann, J.; Wiesen, P. *Z. Phys. Chem.* **2010**, *224*, 967.
- [74] Miller, J. A. *Proc. Combust. Inst.* **1996**, *26*, 461.
- [75] Eckbreth, A. C. *Laser diagnostics for combustion temperature and species*; A bacus Press: Cambridge (MA), **1988**.
- [76] Striebel, F. Dissertation; Karlsruhe **2000**.
- [77] Forster, R.; Forst, M.; Fulle, D.; Hamann, H. F.; Hippler, H.; Schlepegrell, A.; Troe, J. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 2949.
- [78] Brandsma, L. in: *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, New York, **1988**, S. 160.

- [79] Turnispseed, A. A.; Vaghjiani, G. L.; Thompson, J. E.; Ravishankara, A. R. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 5887.
- [80] Schliffman, A.; Nelson Jr., D. D.; Nesbitt, D. J. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 6935.
- [81] Davidson, J. A.; Sadowski, C. M.; Schiff, H. I.; Streit, G. E.; Howard, C. J.; Jennings, D. A.; Schmeltekopf, A. L. *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 57.
- [82] Senosiain, J. P.; Klippenstein, S. J.; Miller, J. A. *Proc. Combust. Inst.* **2007**, *31*, 185.
- [83] Perry, R. A. *Combust. Flame* **1984**, *58*, 221.
- [84] Bartels, M.; Heinemann-Fiedler, P.; Hoyer mann, K. *Phys. Chem. Neue Folg.* **1989**, *161*, 189.
- [85] Atkinson, R.; Aschmann, S. M.; *Combust. Flame* **1984**, *58*, 217.
- [86] Warnatz, J *Combustion Chemistry*, Gardiner, W. C., Ed., Springer New York **1984**.
- [87] Atkinson, R.; Aschmann, S. M.; Winer, A. M.; Pitts Jr, J. N. *Int. J. Chem. Kinet.* **1982**, *14*, 507.
- [88] Atkinson, R.; Aschmann, S. M.; Carter, W. P. L.; Winer, A. M.; Pitts Jr, J. N. *Int. J. Chem. Kinet.* **1982**, *14*, 781.
- [89] Greiner, N. R. *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 1070.
- [90] Stuhl, F. *Z. Naturforsch.* **1973**, *28A*, 1383.
- [91] Perry, R. A.; Atkinson, R.; Pitts Jr, J. N. *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 5314.
- [92] Paraskevopoulos, G.; Nip, W. S. *Can. J. Chem.* **1980**, *58*, 2146.
- [93] Atkinson, R. *Atmos. Chem. Phys.* **2003**, *3*, 2233.
- [94] Miller, J. A.; Melius, C. F. *Combust. Flame* **1992**, *91*, 21.
- [95] Peeters, J.; Boullart, W.; Pultau, V.; Vandenberk, S.; Vereecken, L. J. *Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 1618.

- [96] Liu, A.; Mulac, W. A.; Jonah, C. D. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 131.
- [97] Li, Z.; Nguyen, P.; de Leon M. F.; Wang, J. H.; Han, K.; He G. Z. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 2698.
- [98] Atkinson, R. *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 69.
- [99] Atkinson, R.; Pitts, J. N. *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 3591.
- [100] National Institute of Standards and Technology (NIST), *Electron-Impact Cross Sections for Ionization and Excitation* (<http://www.nist.gov/pml/data/ionization/index.cfm>), **2011**.
- [101] Kruse, T.; Roth, P. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 2138.
- [102] Tsang, W. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1992**, *21*, 753.
- [103] Zabarnick, S.; Fleming, J. W.; Lin, M. C. *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 4373.
- [104] Kruse, T.; Roth, P. *Int. J. Chem. Kin.* **1999**, *31*, 11.
- [105] Tsang, W.; Herron, J. T. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1991**, *20*, 609.
- [106] Kiefer, J. H.; Kumaran, S. S. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 414.
- [107] Mertens, J. D.; Chang, A. Y.; Hanson, R. K.; Bowman, C. T. *Int. J. Chem. Kin.* **1991**, *23*, 173.
- [108] Cohen, N.; Westberg, K. R. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1991**, *20*, 1063.
- [109] Miller, J. A.; Branch, M. C.; McLean, W. J.; Chandler, D. W.; Smooke, M. D.; Kee, R. J. *Proc. Combust. Inst.* **1984**, *20*, 673.
- [110] Cohen, N.; Westberg, K. R. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1991**, *20*, 1211.
- [111] Dean, A. J.; Davidson, D. F.; Hanson, R. K. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 183.
- [112] Davidson, D. F.; Hanson, R. K. *Int. J. Chem. Kin.* **1990**, *22*, 843.
- [113] Mozhukhin, E.; Burmeister, M.; Roth, P. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 70.
- [114] Mayer, S. W.; Schieler, L.; Johnston, H. S. *Proc. Combust. Inst.* **1967**, *11*, 837.

- [115] Bozzelli, J. W.; Dean, A. M., *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 1058.
- [116] Röhrig, M.; Petersen, E. L.; Davidson, D. F.; Hanson, R. K.; Bowman, C. T.  
*Int. J. Chem. Kin.* **1997**, *29*, 781.
- [117] Frank, P.; Just, Th.; *Proc. Int. Symp. on Shock Tubes and Waves* **1984**, *14*, 706.
- [118] Schofield, K.; Steinberg, M. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 2098.
- [119] Brownsword, R. A.; Gatenby, S. D.; Herbert, L. B.; Smith, I. W. M.;  
Stewart, D. W. A.; Symonds, A. C. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, *92*, 723.
- [120] Mayer, S. W.; Schieler, L. *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 385.
- [121] Murrell, J. N.; Rodriguez, J. A. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1986**, *139*, 267.
- [122] Baulch, D. L.; Cobos, C. J.; Cox, R. A.; Esser, C.; Frank, P.; Just, Th;  
Kerr, J. A.; Pilling, M. J.; Troe, J.; Walker, R. W.; Warnatz, J.  
*J. Phys. Chem. Ref. Data* **1992**, *21*, 411.
- [123] Baulch, D. L.; Cobos, C. J.; Cox, R. A.; Frank, P.; Hayman, G.; Just, Th.;  
Kerr, J. A.; Murrells, T.; Pilling, M. J.; Troe, J.; Walker, R. W.; Warnatz, J.  
*J. Phys. Chem. Ref. Data* **1994**, *23*, 847.
- [124] Natarajan, K.; Woiki, D.; Roth, P. *Int. J. Chem. Kin.* **1997**, *29*, 35.
- [125] Fernandez, A.; Fontijn, A. *Int. J. Chem. Kin.* **2001**, *33*, 387.
- [126] Xu, Z.-F.; Fang, D.-C.; Fu, X.-Y. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *275*, 386.
- [127] Baulch, D. L.; Duxbury, J.; Grant, S. J.; Montague, D. C. *J. Phys. Chem. Ref.  
Data* **1981**, *10*, Supplement No. 1.
- [128] Frank, P.; Bhaskaran, K. A.; Just, Th. *Proc. Combust. Inst.* **1986**, *21*, 885.
- [129] Markus, M. W.; Roth, P. *Int. J. Chem. Kin.* **1992**, *24*, 433.
- [130] Rodgers, A. S.; Smith, G. P. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *253*, 313.
- [131] Sommer, T.; Kruse, T.; Roth, P.; Hippler, H. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 3720.
- [132] Bozzelli, J. W.; Chang, A. Y.; Dean, A. M. *Proc. Combust. Inst.* **1994**, *25*, 965.

- [133] Colket III, M. B. *Int. J. Chem. Kin.* **1984**, *16*, 353.
- [134] Smith, G. P.; Luque, J.; Park, C.; Jeffries, J. B.; Crosley, D. R. *Combust. Flame* **2002**, *131*, 59.
- [135] Jachimowski, C. J. *Combust. Flame* **1977**, *29*, 55.
- [136] Kruse, T.; Roth, P. *Proc. Combust. Inst.* **1998**, *27*, 193.
- [137] Mayer, S. W.; Schieler, L. *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 2628.
- [138] Röhrig, M.; Wagner, H. G. *Proc. Combust. Inst.* **1994**, *25*, 975.
- [139] Miller, J. A.; Melius, C. F. *Proc. Combust. Inst.* **1986**, *21*, 919.
- [140] Sanders, W. A.; Lin, C. Y.; Lin, M. C. *Combust. Sci. and Tech.* **1987**, *51*, 103.



# Publikationsliste

## Posterpräsentationen:

- Dürrstein, S. H.; Delbé, M.; Sommerer, J.; Olzmann, M. "*Pyrolytic and Oxidative Reactions of Diacetylene*", 21<sup>st</sup> International Symposium on Gas Kinetics, Leuven (Belgien), 2010.
- Sommerer, J.; Kappler, C.; Olzmann, M. "*Kinetic studies of OH radicals with unsaturated hydrocarbons*", 1<sup>st</sup> Annual Meeting COST CM0901 – Detailed Models for Cleaner Combustion, Nancy (Frankreich), 2010.
- Sommerer, J.; Kappler, C.; Olzmann, M. "*Kinetic studies of OH radicals with unsaturated hydrocarbons*", International Discussion Meeting: "Combustion Diagnostics – Key to Understanding Fundamental Flame Processes", Seeheim-Jugenheim (Deutschland), 2010.

## Publikation in Vorbereitung:

- Sommerer, J.; Olzmann, M. "*Kinetics of the Reactions of Hydroxyl Radicals with Diacetylene and Vinylacetylene*"

Der Ablauf von Verbrennungsprozessen wird erheblich durch die Reaktionskinetik kurzlebiger Intermediate bestimmt. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich einerseits mit der Bildungskinetik von CN-Radikalen in Zündfunken, deren Lumineszenz für diagnostische Verfahren herangezogen wird und zum anderen mit den Reaktionen von OH-Radikalen mit den Rußvorläufern Diacetylen und Vinylacetylen. Zur Untersuchung der beiden Teilaspekte kommen spektroskopische Methoden zum Einsatz.

Die durchgeführten chemischen Modellierungen der Bildungskinetik von CN in Zündfunken zeigen eine Korrelation mit den Fluoreszenzintensitäten, die bei der Zündfunken-Emissions-Spektroskopie (ZES) gemessen werden und leisten damit einen Beitrag zum Verständnis der physikalisch-chemischen Hintergründe dieses diagnostischen Verfahrens. Emissionsspektroskopische Messungen an Mikrowellenentladungen in Brennstoff-/Luftgemischen zeigen zudem eine ähnliche Korrelation der CN-Fluoreszenzintensität mit dem Brennstoff-Luft-Verhältnis, wie sie bei der ZES gefunden wird. Dies deutet auf die allgemeine Nutzbarkeit der ZES zur Bestimmung des Brennstoff-Luft-Verhältnisses hin.

Die Reaktionen von OH mit Diacetylen und Vinylacetylen wurden mittels laserinduzierter Fluoreszenz von OH bei hohen Drücken in Helium untersucht. Hierdurch konnten die Hochdruckgrenzwerte der Geschwindigkeitskonstanten für die beiden Reaktionen in einem Temperaturbereich von 300 bis 700 Kelvin experimentell bestimmt werden.

ISBN 978-3-86644-763-9

