

**Stoßwellenuntersuchungen
zur Kinetik und Druckabhängigkeit
der
Wasserstoffperoxidpyrolyse
mittels
Laser-Absorptions-Spektroskopie**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Christoph Kappel
aus Bendorf/Rhein

Göttingen 2002

D7

Referent: Prof. Dr. J. Troe

Korreferent: Prof. Dr. K. Hoyer mann

Tag der mündlichen Prüfung: 24.04.2002

Danksagung

Herrn Professor Dr. J. Troe danke ich für sein großes Interesse an den Ergebnissen dieses Projekts und seine stete Unterstützung, die in vielfältiger Hinsicht zum Fortgang dieser Arbeit beigetragen hat.

Besonders danke ich Herrn Professor Dr. K. Luther für seine wissenschaftliche Betreuung, die während der letzten drei Jahre in zahlreichen anregenden Diskussionen zu vielen weiterführenden Ideen führte.

Allen aktiven und vielen ehemaligen Mitgliedern der Abteilung möchte ich für die ausgezeichnete Atmosphäre und die unkomplizierte Zusammenarbeit innerhalb der Gruppe danken, besonders Katja Henning und Thomas Lenzer für ihre Unterstützung, Ales Charvát und Tobias Steinel für Tips und Tricks bezüglich der Optik und dem Bau des Lasersystems, Elke Hodson für die vielen kurzweiligen Stunden am Lasertisch, Jörg Hahn und Christian Grimm für die stets schnelle Hilfe bei Hard- und Softwareproblemen und Matthias Kling für die nette Gesellschaft nicht nur beim Zusammenschreiben. Erwähnung verdient auch die Bereitschaft der Abteilung, meinen Lasertisch wiederholt durchs Stoßwellenlabor zu wuchten – aber so schwer war der ja eigentlich gar nicht

Mein Dank gilt auch allen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen der Werkstätten und des Instituts für ihre Hilfsbereitschaft.

Nicht zuletzt danke ich all denen, die mir Rückhalt gegeben und mich so durch manchmal geradezu endlos erscheinende schwere Zeiten gebracht haben. Nochmals Danke!

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	1
2	Einleitung	5
3	Experimentelle Technik	11
3.1	Grundlagen der Stoßwellenmethode	11
3.2	Berechnung der Zustandsdaten	15
3.3	Das Stoßwellenrohr	17
3.4	Herstellung der Testgasmischungen	22
3.5	Optisches Nachweissystem und Signalerfassung	23
3.6	Datenverarbeitung und numerische Auswertung	26
4	Das Lasersystem	31
4.1	Der Titan-Saphir-Laser	31
4.1.1	Grundlagen	31
4.1.2	Erzeugung ultrakurzer Pulse	38
4.2	Summenfrequenzerzeugung	44
4.3	Experimenteller Aufbau	52
4.3.1	Laser und Frequenzkonversion	52
4.3.2	Detektion und Referenzbildung	62
5	Pyrolyse von Wasserstoffperoxid	69
5.1	Forschungsstand – Voruntersuchungen	69
5.2	Durchführung der Experimente	81
5.3	Auswertung und Ergebnisse	88

6	Druckabhängigkeit der H_2O_2-Dissoziation	99
6.1	Experimentelle Ergebnisse	99
6.2	Unimolekularer Zerfall von H_2O_2	105
7	Folgereaktionen des H_2O_2-Zerfalls	111
7.1	Detektion von OH-Radikalen	111
7.2	Auswertung und Ergebnisse	114
8	Diskussion	121
8.1	Lasersystem und Experiment	121
8.2	Untersuchungen zur H_2O_2 -Pyrolyse	124
A	Experimentelle Daten und Anpassungsparameter	135
	Literaturverzeichnis	147
	Abbildungsverzeichnis	157
	Tabellenverzeichnis	161

Kapitel 1

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Wasserstoffperoxidpyrolyse hinter Stoßwellen mit Hilfe der Laser-Absorptions-Spektroskopie untersucht.

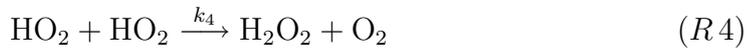
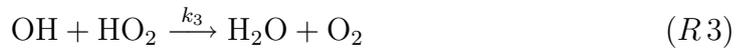
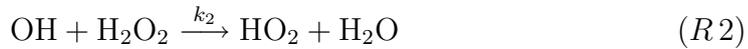
Im ersten Teil der Arbeit wurde dazu ein Femtosekunden-Lasersystem, bestehend aus einem unverstärkten Titan-Saphir-Laser und aufeinanderfolgenden Frequenzkonversionen, aufgebaut. Während der Titan-Saphir-Laserresonator mit einer Repetitionsrate von 82 MHz bezüglich der Zeitauflösung für die Untersuchungen in Stoßwellenexperimenten eine quasi-kontinuierliche Lichtquelle darstellt, wurden die ultrakurzen Pulse mit ihren hohen Spitzenintensitäten zur schrittweisen Frequenzkonversion bis zu einer Wellenlänge von 205 nm in den tiefen UV-Bereich genutzt.

Wegen der guten Strahlqualität dieses Lasersystems konnten Mehrfachdurchgänge durch die Stoßwellenapparatur realisiert und so das Signal-Rausch-Verhältnis der Absorptionssignale bei einer Detektionswellenlänge von 215 nm gegenüber der Detektion mit einer Xenon-Hochdruck-Bogenlampe um einen Faktor ≥ 5 verbessert werden.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde mit diesem Lasernachweis der H_2O_2 -Zerfall und seine Folgereaktionen untersucht. Durch Kombination von Lasernachweis und Detektion mittels UV-Bogenlampe konnten auch für andere Wellenlängen

gen die Ausgangskonzentrationen an Wasserstoffperoxid bei 215 nm genau bestimmt und Messungen bei 230 und 290 nm durchgeführt werden.

Die so gewonnenen Signale wurden im Hinblick auf einen vier Reaktionen umfassenden Mechanismus ausgewertet, dessen erste Reaktion, der unimolekulare Zerfall von H_2O_2 , bei verschiedenen Drücken untersucht und bestimmt wurde:



Als Ergebnis dieser Untersuchungen wurde für die Geschwindigkeitskonstante k_1 bei Drücken von ungefähr 4 bar und im Temperaturbereich von etwa 950 bis 1300 K folgender *Arrhenius*-Ausdruck ermittelt:

$$k_1 = 10^{16,02 \pm 0,14} \cdot \exp[-(21437 \pm 343) \text{ K}/T] \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Während in früheren Untersuchungen angenommen wurde, daß sich die Reaktion bei 4 bar noch im Niederdruckbereich befindet [Meyer68, Brouwer87], legen weitere Messungen bei 1 und bei ungefähr 15 bar den Schluß nahe, daß der *Fall-Off*-Bereich bereits bei den 4 bar-Messungen sichtbar einsetzt.

Nach den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit wurden *Fall-Off*-Kurven berechnet und ein *Hochdruckgrenzwert* für den H_2O_2 -Zerfall abgeschätzt:

$$k_\infty^{\text{exp}} \approx 4,0 \cdot 10^{11} \cdot \exp[-18690 \text{ K}/T] \text{ s}^{-1}$$

Der Vergleich mit einem theoretischen *Hochdruckgrenzwert*, der über die Berechnung des *Hochdruckgrenzwertes* der OH-Radikal-Rekombination ermittelt wurde [Ushakov02], zeigt einen Unterschied von über einer Größenordnung bezüglich k_∞ und ist nicht mit den Ergebnissen dieser Arbeit in Einklang zu bringen. Mögliche Ursachen dieser Diskrepanz werden diskutiert. Der theoretisch berechnete *Hochdruckgrenzwert* kann durch folgenden *Arrhenius*-Ausdruck angegeben werden:

$$k_\infty^{\text{theor.}} = 1,07 \cdot 10^{15} \cdot \exp[-24630/T] \text{ s}^{-1}$$

Für die Geschwindigkeitskonstante k_4 der Reaktion der HO₂-Radikale untereinander ergab sich durch Kombination dieser Untersuchungen im Temperaturbereich von etwa 950 bis 1300 K mit Messungen bei tieferen Temperaturen folgender Ausdruck:

$$k_4 = (1,03 \cdot 10^{14} \cdot \exp[-5556 \text{ K}/T] + 1,94 \cdot 10^{11} \cdot \exp[+709 \text{ K}/T]) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Damit konnten die Beobachtungen früherer Arbeiten, daß die Geschwindigkeitskonstante bei etwa 700 K ein Minimum aufweist, bestätigt und der Hinweis auf einen Mechanismus mit intermediärer Komplexbildung erhärtet werden [[Lightfoot88](#), [Hippler90](#)].

Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen der OH-Radikale mit Wasserstoffperoxid (k_2) und der OH- mit HO₂-Radikalen (k_3) konnten aus den aufgezeichneten Signalen nicht getrennt ermittelt werden, stattdessen wurde ihr Verhältnis bestimmt. Eine Auswertung der Messungen aus [[Willner91](#)] und [[Neunaber95](#)] mit den in der vorliegenden Arbeit ermittelten Werten für k_1 , k_4 und das Verhältnis von k_3/k_2 , führte zur Bestätigung des Literaturwertes für k_2 [[Hippler95](#)].

Somit konnte auch die Geschwindigkeitskonstante k_3 für die Reaktion der OH- mit HO₂-Radikalen berechnet und ein in der Literatur bereits diskutiertes Minimum im Bereich zwischen 900 und 1300 K verifiziert werden [[Hippler92](#), [Hippler95](#)]:

$$k_3^{\text{min}} \approx 1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Kapitel 2

Einleitung

Hochtemperaturkinetik

Der Hauptanteil des weltweiten Energiebedarfs wird derzeit noch durch Verbrennung fossiler Rohstoffe gedeckt, so daß die Optimierung von Motoren und Verbrennungsanlagen bzw. die Zusammensetzung von Kraftstoffen und Brennstoffgemischen Gegenstand der aktuellen Forschung sind. Dabei spielt die Modellierung von Verbrennungsprozessen bzw. ihrer Mechanismen eine große Rolle. Um Verbrennungsvorgänge, die aus einer Vielzahl von Elementarreaktionen bestehen, mit ausreichender Genauigkeit modellieren zu können, ist die Kenntnis der Geschwindigkeiten dieser Elementarschritte sowohl über den in der Technik relevanten Temperatur- als auch Druckbereich notwendig. Ihre Geschwindigkeitskoeffizienten experimentell zu bestimmen ist dabei die Aufgabe des Forschungsgebiets der Reaktionskinetik.

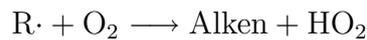
Damit eine selektive Beobachtung einzelner Elementarreaktionen gewährleistet wird, finden Experimente Anwendung, in denen bestimmte Ausschnitte aus den komplexen Verbrennungsmechanismen untersucht werden können. Dabei kann durch geeignete Wahl der experimentellen Bedingungen die Anzahl der eventuell störenden Neben- und Folgereaktionen minimiert werden. Die in dieser Arbeit eingesetzte Stoßwellenapparatur ermöglicht es, durch gezielte Vorgabe der zu untersuchenden Moleküle thermisch induzierte Zer-

fallsprozesse zu untersuchen, auch unter Ausschluß von Sauerstoff, so daß keine „reale“ Verbrennung eines technischen Kraftstoffs stattfindet.

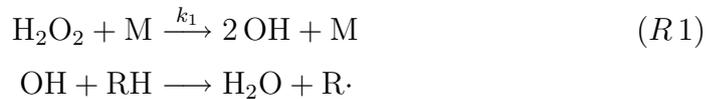
Da in solchen Experimenten nicht immer der gesamte für die Technik relevante Druck- oder Temperaturbereich abgedeckt werden kann, kommt Extrapolationen und theoretischen Berechnungen ein hoher Stellenwert zu. Der Vergleich von Experiment und Theorie gewährleistet eine Prüfung und gegebenenfalls eine Verbesserung der theoretischen Modelle und Ansätze.

Bindungsbrüche finden bei hohen Temperaturen homolytisch statt, so daß Radikalreaktionen und kurzlebige Spezies eine besondere Bedeutung haben. Sie erhalten die Verbrennung aufrecht, sind für den gesamten Prozeß geschwindigkeitsbestimmend und beeinflussen die Verteilung der Endprodukte. So ist das HO₂-Radikal und seine Reaktionen in der Verbrennungs- (wie auch in der Atmosphären-) Chemie von großem Interesse, da die Änderung der Geschwindigkeitskonstanten solcher Reaktionen bei der Modellierung enorme Auswirkungen auf den Gesamtprozeß haben [Warnatz80, Warnatz84].

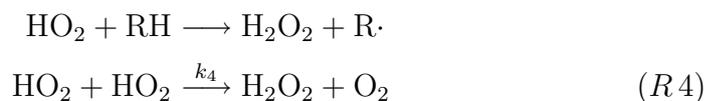
Das HO₂-Radikal entsteht in Oxidationsprozessen während der Kohlenwasserstoffverbrennung hauptsächlich durch die Reaktion von Alkyl-Radikalen mit molekularem Sauerstoff:



Diese Alkyl-Radikale werden durch den Angriff von OH-Radikalen, die aus dem unimolekularen Zerfall von Wasserstoffperoxid hervorgehen, auf Kohlenwasserstoffe gebildet:



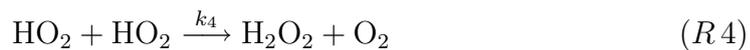
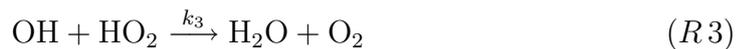
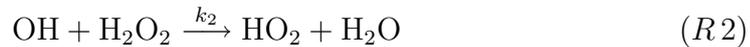
Wasserstoffperoxid entsteht im wesentlichen durch zwei weitere Reaktionen, an denen HO₂-Radikale beteiligt sind:



Diese letzte Reaktion und der darauffolgende Zerfall des Wasserstoffperoxids in zwei Hydroxyl-Radikale leiten z. B. im H_2/O_2 -Reaktionssystem den Kettenmechanismus ein und nehmen somit großen Einfluß auf die Explosionsgrenzen.

Anhand dieser wenigen Reaktionen wird einerseits deutlich, welche Bedeutung das HO_2 -Radikal für Verbrennungsprozesse hat [Baldwin79, Jachimowski84, Pitz84, Pitz86, Walker88, Troe90]. Andererseits ist schon aus diesen wenigen Elementarschritten zu erkennen, wie verzweigt und komplex Reaktionsmechanismen sein können und wie wichtig es ist, reduzierte Reaktionssysteme zu finden, um gezielte kinetische Untersuchungen durchführen zu können.

Das H_2O_2 -Reaktionssystem, genauer der thermische H_2O_2 -Zerfall und seine Folgereaktionen, gehört zu diesen Systemen. Es ermöglicht den Zugang zu vier für Verbrennungsprozesse äußerst relevanten Reaktionen, nämlich dem unimolekularen H_2O_2 -Zerfall ($R1$), der Bildung von HO_2 -Radikalen durch OH-Angriff auf H_2O_2 ($R2$), der Radikal-Radikal-Reaktion zwischen OH und HO_2 ($R3$) und schließlich der Bildung von H_2O_2 durch die Reaktion der HO_2 -Radikale untereinander ($R4$).



Dieses Reaktionssystem ist Gegenstand der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen kinetischen Untersuchungen und wird in Kap. 5 noch eingehend vorgestellt. Für diese Untersuchungen wurde zunächst im Rahmen dieser Arbeit ein verbesserter Lasernachweis im tiefen UV-Bereich realisiert.

Quasi-*cw*-Absorptionsspektroskopie

Die Stoßwellentechnik eröffnet den einzigen Zugang für kinetische Untersuchungen oberhalb von etwa 800 K. Allerdings ist es in Stoßwellenexperimenten nicht möglich, die Bedingungen einzelner Experimente exakt zu

reproduzieren. Deshalb kann die Signalqualität in solchen „Einzelschuß“-Experimenten nicht durch Mittelung über eine Vielzahl von Experimenten unter denselben Bedingungen verbessert werden. Eine Detektionsmethode, die ein ausreichendes Signal-Rausch-Verhältnis garantiert, ist daher bei Anwendung der Stoßwellentechnik eine Voraussetzung für kinetische Untersuchungen.

Optische Detektionsmethoden bieten in solchen Untersuchungen die Möglichkeit, wichtige Radikale bzw. einzelne Reaktionsschritte zeitaufgelöst zu beobachten. Viele für Verbrennungsprozesse wichtige Spezies können im tiefen UV-Bereich mit Wellenlängen unterhalb 300 nm detektiert werden. So absorbieren z. B. CH_3 - und vor allem HO_2 -Radikale in diesem Spektralbereich. Da bezüglich der Wellenlänge durchstimmbares und kontinuierliches (*continuous wave*) Laserlicht im tiefen UV-Bereich nur mit sehr kleinen Intensitäten erzeugt werden kann, sind auf Laser gestützte Detektionsmethoden nur schwer zu realisieren [Davidson93, Davidson95]. Stattdessen findet überwiegend die Detektion mittels Hochdruck-Bogen- oder Resonanzlampen Anwendung.

Einen neuen Zugang zu diesem Problem eröffnen Titan-Saphir-Laser. Diese Ultrakurzzeit-Laser erzeugen Pulse im Subpicosekundenbereich mit Repetitionsraten bis zu 100 MHz. Die hohen Spitzenintensitäten der erzeugten ultrakurzen Pulse erlauben schrittweise eine Frequenzkonversion der Fundamentalwellenlänge in den tiefen UV-Bereich. Ausgehend von dem ausge dehnten Verstärkungsprofil des Titan-Saphir-Lasers zwischen etwa 700 und 1000 nm läßt sich der Wellenlängenbereich zwischen 200 und 300 nm beinahe lückenlos mit der verdreifachten bzw. vervierfachen Frequenz abdecken [Rotermund98, Nebel91, Nebel92]. Für die Anwendung in Stoßwellenexperimenten stellen diese Lasersysteme aufgrund ihrer hohen Repetitionsrate eine quasi-kontinuierliche Lichtquelle mit bis zu 100 Pulsen in einer Mikrosekunde dar – dies entspricht ungefähr der Zeitauflösung dieser Experimente [Götz95, Scholz95].

Mit Hilfe eines Lasers als Lichtquelle läßt sich das Signal-Rausch-Verhältnis im Vergleich zu einer Bogenlampe durch eine Anordnung, die aus zwei Strahlen besteht und mit der eine Referenzdetektion realisiert werden kann, deut-

lich verbessern. Vor allem im Bereich um ca. 200–225 nm, in dem UV-Bogenlampen weniger Intensität zur Verfügung stellen und damit bisher nur kleine Signal-Rausch-Verhältnisse erzielt werden können, ist eine Laser-Absorptions-Spektroskopie mit verbesserter Signalqualität wünschenswert.

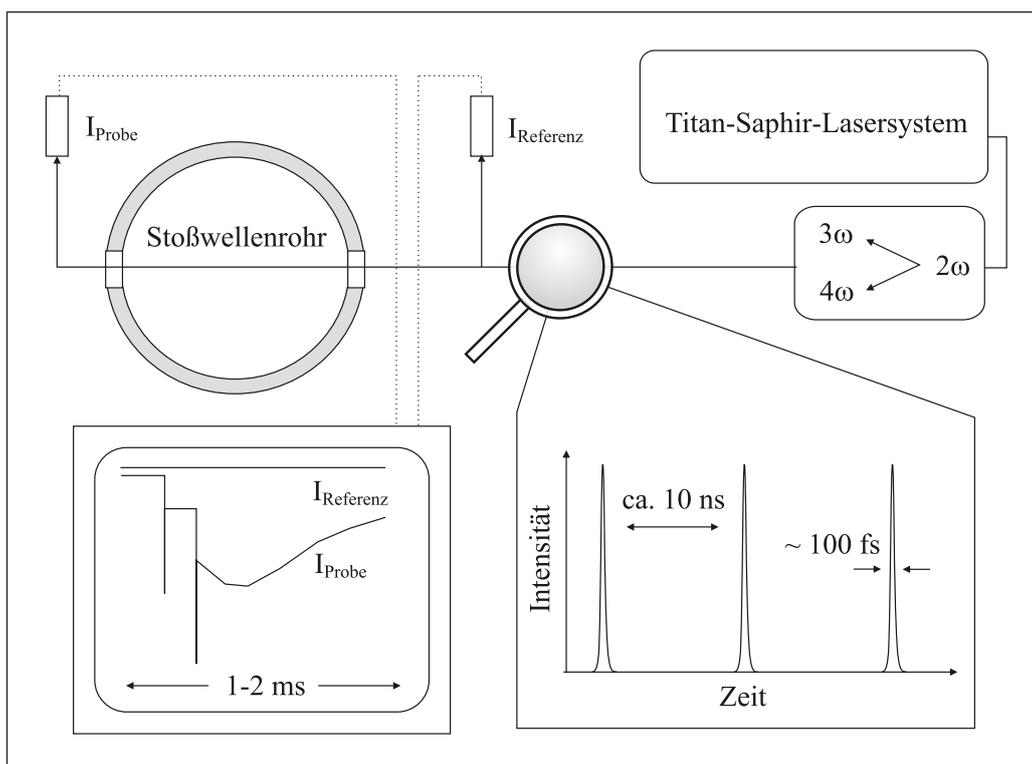


Abbildung 2.1: Prinzip der quasi-*cw*-Absorptionsspektroskopie für ein Ultrakurzzeit-Lasersystem mit einer Repetitionsrate von 100 MHz

Abb. 2.1 verdeutlicht das Prinzip der quasi-*cw*-Absorptionsspektroskopie. Während die ultrakurzen Pulse die sukzessive Frequenzkonversion in den tiefen UV-Bereich ermöglichen, stellt die hohe Repetitionsrate für die Millisekunden-Zeitskala der Stoßwellenexperimente eine quasi-kontinuierliche Signalaufnahme sicher. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Titan-Saphir-Lasersystem aufgebaut, mit dem nach dem in Abb. 2.1 dargestellten Schema Licht bis zu einer Wellenlänge von 205 nm erzeugt werden kann.

Gliederung

Während in Kap. 3 die Grundlagen der Stoßwellentechnik erläutert werden, widmet sich Kap. 4 dem Lasersystem und dem optischen Aufbau. Besondere Beachtung findet dabei die Qualität der Referenzbildung und damit des neu entwickelten Lasernachweises für den Einsatz in Stoßwellenexperimenten. Kap. 5 beschreibt die kinetischen Untersuchungen der zu Beginn dieses Kapitels vorgestellten Wasserstoffperoxidpyrolyse. Die Druckabhängigkeit des ersten Reaktionsschritts, des unimolekularen H_2O_2 -Zerfalls, wird in Kap. 6 behandelt, bevor in Kap. 7 die Daten aus zwei anderen Arbeiten unserer Arbeitsgruppe mit Hilfe der in Kap. 5 und 6 gewonnenen Erkenntnisse neu ausgewertet werden [Willner91, Neunaber95]. Eine abschließende Diskussion sowohl des aufgebauten Lasernachweises als auch der Ergebnisse bezüglich des H_2O_2 -Reaktionssystems findet in Kap. 8 statt.

Der Anhang dokumentiert in Tabellenform alle Daten der in dieser Arbeit beschriebenen Experimente und enthält zusätzlich zu den in der Arbeit exemplarisch gezeigten Profilen und Auswertungen jeweils einige angepaßte Signale aus den verschiedenen experimentellen Serien.

Kapitel 3

Experimentelle Technik

3.1 Grundlagen der Stoßwellenmethode

Prinzip der Stoßwellentechnik

Die Stoßwellenmethode stellt eine seit langem etablierte Möglichkeit zur Untersuchung physikalisch-chemischer Vorgänge bei hohen Temperaturen und/oder hohen Drücken dar. Stoßwellen können in gasförmiger, flüssiger oder fester Phase erzeugt werden, wobei sie in festen und flüssigen Medien einen starken Druckanstieg (bis zu 10^6 bar) und in Gasen neben einem vergleichsweise geringen Druckanstieg einen ausgeprägten Temperatursprung bewirken. Die Anwendung der Stoßwellentechnik in der Gasphase ermöglicht somit vor allem einen Zugang zu Spektren heißer Spezies und der Kinetik schnell ablaufender Reaktionen bei hohen Temperaturen. Im Folgenden soll nur kurz auf die für das Verständnis der Experimente dieser Arbeit erforderlichen Gesichtspunkte eingegangen werden, da bereits ausführliche Beschreibungen sowohl zur Methode und Technik der Stoßwellen als auch zu ihrer Anwendung in der Hochtemperaturkinetik existieren [Lifshitz81, Greene64, Gaydon63, Courant48, Jost66, Oertl66].

Stoßwellen breiten sich im Idealfall kugelförmig aus, können aber zur eindimensionalen Ausbreitung gezwungen werden, wenn sie in Rohren gleichblei-

benden Querschnitts erzeugt werden. Eine solche Apparatur besteht im Wesentlichen aus einem geschlossenen Rohr, das durch eine Membran (z. B. Aluminiumfolie) in einen Hochdruck- und einen Niederdruckteil getrennt wird. Im Niederdruckteil befindet sich zunächst ruhend das Testgas, normalerweise eine stark verdünnte Mischung der zu untersuchenden Substanz(en) in einem inerten Trägergas (Argon). In den Hochdruckteil wird zur Erzeugung der Stoßwelle solange ein niedermolekulares Treibgas (Wasserstoff) eingelassen, bis die Membran aufgrund des Druckunterschieds birst. Das Treibgas expandiert in den Niederdruckteil wie ein beschleunigter mechanischer Kolben, der Kompressionswellen erzeugt, die mit Schallgeschwindigkeit in den Niederdruckteil hineinlaufen und das Testgasgemisch aufheizen. Da die Schallgeschwindigkeit v in einem Medium nach

$$v = \sqrt{\frac{(c_p/c_v) \cdot R \cdot T}{M}} \quad (3.1)$$

mit c_p = spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck
 c_v = spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen
 R = universelle Gaskonstante
 T = absolute Temperatur

von der Temperatur abhängt, holen nachfolgende Kompressionswellen ihre Vorgänger ein und bilden nach etwa zehn Rohrdurchmessern eine ebene Stoßfront, die sog. Stoßwelle, die sich relativ zum Testgas vor der Stoßfront mit Überschallgeschwindigkeit fortpflanzt. Druck, Dichte und Temperatur steigen innerhalb dieser Stoßfront, die in der Regel nur einige freie Weglängen mißt, sprunghaft von den Anfangsbedingungen nach Einfüllen des Testgases (p_1, ρ_1, T_1) auf den Zustand hinter der Stoßwelle (p_2, ρ_2, T_2) an. So ergibt sich nach ungefähr 100 ns eine über den Rohrquerschnitt homogene Änderung der Zustandsgrößen.

Hinter der Stoßwelle strömt das Gas in die Ausbreitungsrichtung der Stoßfront zum Rohrende. Wird dieser Vorgang im Rohr von einem festen Punkt aus verfolgt, ergibt sich dadurch relativ zur Laborzeit eine Kompression der tatsächlichen Reaktionszeit. Ihr Betrag entspricht dem Dichteverhältnis der

Zustände hinter und vor der Stoßfront (ρ_2/ρ_1), so daß die Beobachtungszeit (Laborzeit) um diesen Faktor verlängert werden muß, um die eigentliche Reaktionszeit im Rohr zu erhalten. Trifft die Stoßfront auf eine zur Ausbreitungsrichtung senkrechte Endplatte, wird sie reflektiert, so daß das Testgas noch einmal sprunghaft komprimiert und aufgeheizt wird. Im Idealfall, d. h. unter Vernachlässigung einer Dämpfung der Ausbreitungsgeschwindigkeit, kommt das Testgas dabei wieder zum Stillstand, so daß Reaktionszeit und Beobachtungszeit identisch sind.

Beobachtungszeitraum und Zeitauflösung

Die zur Verfügung stehende Meßzeit, d. h. der Zeitraum, in dem die Zustandsgrößen des Testgases und damit die experimentellen Bedingungen konstant sind, wird durch die Dimensionen des Rohres und den Ort der Beobachtung festgelegt. Bei Messungen hinter einfallenden Stoßwellen begrenzt die Lage der für optische Detektionsmethoden eingebauten Fenster, genauer ihr Abstand von der Endplatte, die Zeit bis zum Eintreffen der reflektierten Stoßwelle und damit die Meßzeit. Sie kann durch den Ersatz der Endplatte verlängert werden – beispielsweise durch einen kugelförmigen Rohrabschluß, in den die Stoßwellen hineinlaufen ohne reflektiert zu werden.

Hinter reflektierten Stoßwellen wird die Beobachtungszeit entweder durch das Eintreffen der Verdünnungswellen, die sich „rückwärts“ im Treibgas ausbreiten und am anderen Ende des Rohres zurückgeworfen werden, oder das Eintreffen der Kontaktfläche zwischen Treib- und Testgas begrenzt (Abb. 3.1). In der vorliegenden Arbeit wurden sowohl Messungen hinter einfallenden als auch hinter reflektierten Stoßwellen durchgeführt, wobei die Reaktionszeiten zwischen ca. $500 \mu\text{s}$ (einfallende Stoßwellen) und $1,5 \text{ ms}$ (reflektierte Stoßwellen) lagen.

Die Zeitauflösung solcher Experimente mit optischer Detektion hängt – unter der Annahme, daß die elektronische Zeitauflösung der Detektion und Signalaufnahme schnell genug ist – nur von der Ausdehnung des Beobachtungsortes bezüglich der Ausbreitungsrichtung der Stoßwelle ab, und damit von

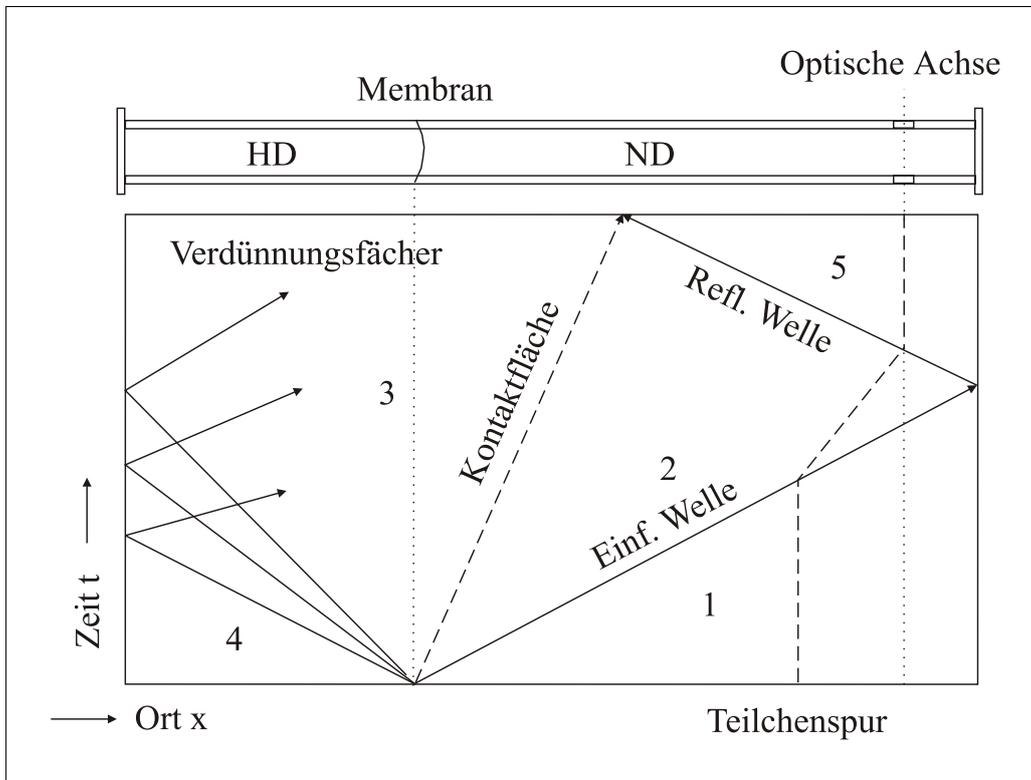


Abbildung 3.1: Weg-Zeit-Diagramm einer Stoßwellenausbreitung nach [Jost66]. Zustandsgebiete: Ausgangszustand im Niederdruckteil (1), Zustand hinter einfallender Stoßwelle (2), Zustand hinter Kontaktfläche (3), Ausgangszustand im Hochdruckteil (4), Zustand hinter reflektierter Stoßwelle (5)

der Zeit, die sie zum Passieren des Beobachtungsortes benötigt. Bei der hier angewendeten Absorptionsdetektion ist die Breite des Analyselichtstrahls der exakt senkrecht zur Ausbreitungsrichtung justiert wird, die die Zeitauflösung bestimmende Größe.

Da am Ort der Stoßfront ein starker Gradient des Brechungsindex vorliegt, erfährt der Analyselichtstrahl eine Ablenkung. Diese Ablenkung führt dazu, daß der Lichtstrahl aus dem Beobachtungsfenster herauswandert und einen scharfen Peak im Signal erzeugt, die sog. Schliere. Sie dient einerseits zur Markierung der Temperatursprünge und somit des zeitlichen Nullpunkts und

andererseits zur Überprüfung der Zeitauflösung, die typischerweise zwischen 1 und $2\ \mu\text{s}$ liegt (vgl. Kap. 3.5).

Entscheidende Merkmale der Stoßwellentechnik sind die schnell erreichbaren hohen Temperaturen (ca. 500 bis 3000 K in dem in dieser Arbeit eingesetzten Stoßwellenrohr), was auf die instantane Änderung der experimentellen Bedingungen ($\tau \sim 100\ \text{ns}$) zurückzuführen ist, sowie die für viele Hochtemperaturgasphasenreaktionen ausreichende Zeitauflösung (bei Anwendung optischer Detektion). Bei geeigneter Dimensionierung des Rohres können außerdem Wandeffekte vernachlässigt und Druck, Konzentration und Temperatur durch geeignete Wahl der Membranstärke und des Vordrucks weitreichend variiert werden.

3.2 Berechnung der Zustandsdaten

Reaktionskinetische und spektroskopische Untersuchungen hinter einfallenden bzw. reflektierten Stoßwellen setzen die Kenntnis der schon erwähnten Zustandsdaten voraus. Für eine eindimensionale stationäre Strömung ohne Wärme- und Reibungsverluste an der Wand, die eine ideale Stoßwelle mit konstanter Ausbreitungsgeschwindigkeit beschreiben würde, werden die Zustandsdaten aus der Ausgangstemperatur T_1 , dem Ausgangsdruck p_1 und der Stoßwellengeschwindigkeit u_1 berechnet. Während T_1 und p_1 beim Einfüllvorgang bestimmt werden können, muß die Stoßwellengeschwindigkeit bei der Ausbreitung der Stoßfront entlang des Rohres gemessen werden. Die Erhaltungssätze für Masse, Impuls und Energie lassen sich für die beiden Seiten einer Stoßfront wie folgt beschreiben:

$$\text{Massenerhaltung :} \quad \rho_1 \cdot u_1 = \rho_2 \cdot u_2 \quad (3.2)$$

$$\text{Impulserhaltung :} \quad p_1 + \rho_1 \cdot u_1^2 = p_2 + \rho_2 \cdot u_2^2 \quad (3.3)$$

$$\text{Energieerhaltung :} \quad H_1 + u_1^2 = H_2 + u_2^2 \quad (3.4)$$

mit u_i = Strömungsgeschwindigkeit relativ zur Stoßfront

ρ_i = Dichte

p_i = Druck des Testgases

H_i = spezifische Enthalpie des Testgases

Die Indizes charakterisieren – wie auch schon in Abb. 3.1 – nach einer in der genannten Literatur üblichen Konvention die Zustände vor (Index 1) und hinter (Index 2) der einfallenden Stoßwelle bzw. im folgenden hinter der reflektierten Stoßwelle (Index 5).

Wird für das Testgas z. B. ideales Verhalten und eine konstante spezifische Wärme angenommen, d. h. ist

$$p_2 = \rho_2 \cdot R \cdot T_2 \quad \text{und} \quad (3.5)$$

$$H_2 - H_1 = c_p \cdot (T_2 - T_1), \quad (3.6)$$

kann der Zustand hinter einer Stoßwelle in Abhängigkeit der spezifischen Wärmekapazitäten und der Geschwindigkeit der Stoßwelle berechnet werden. Unter Verwendung von

$\kappa = c_p/c_v$ = Quotient der spezifischen Wärme bei konst. Druck
bzw. Volumen

$M_1 = u_1/v$ = Machzahl der einfallenden Stoßwelle (Quotient aus
Stoßwellengeschwindigkeit und Schallgeschwindigkeit
im Testgas)

ergeben sich folgende Beziehungen zwischen den Zustandsdaten vor und hinter der Stoßwelle:

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{2\kappa \cdot M_1^2 - (\kappa - 1)}{(\kappa + 1)} \quad (3.7)$$

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{M_1^2 \cdot (\kappa + 1)}{(\kappa - 1) \cdot M_1^2 + 2} \quad (3.8)$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2}{p_1} \cdot \frac{\rho_1}{\rho_2} \quad (3.9)$$

Unter der Annahme, daß sich das Testgas nach dem Passieren der reflektierten Stoßwelle wieder in Ruhe befindet, können die Zustandsdaten hinter

der reflektierten Stoßwelle analog zu den Daten hinter der einfallenden Welle bestimmt werden:

$$\frac{p_5}{p_1} = \frac{M_1^2 \cdot (3\kappa - 1)/(\kappa - 1) - 2}{M_1^2 + 2/(\kappa - 1)} \cdot \frac{M_1^2 \cdot 2\kappa/(\kappa - 1) - 1}{(\kappa + 1)/(\kappa - 1)} \quad (3.10)$$

$$\frac{\rho_5}{\rho_1} = \frac{M_1^2 \cdot (\kappa + 1)/(\kappa - 1)}{M_1^2 + 2/(\kappa - 1)} \cdot \frac{M_1^2 \cdot 2\kappa/(\kappa - 1) - 1}{2M_1^2 + (3 - \kappa) \cdot (\kappa - 1)} \quad (3.11)$$

$$\frac{T_5}{T_1} = \frac{p_5}{p_1} \cdot \frac{\rho_1}{\rho_5} \quad (3.12)$$

Bei Testgasmischungen mit Stoffmengenanteilen der Testsubstanz von weit über 1000 ppm in Argon gewinnt die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazitäten dieser Substanzen zunehmend an Einfluß, so daß zur Berechnung der Zustandsdaten das reale Verhalten des Testgases berücksichtigt werden muß. Die Zustandsdaten hinter einfallenden und reflektierten Stoßwellen konnten entweder mit dem zum *Chemkin-III*-Paket gehörenden Programm *Shock* oder mit einem von Lisa Heckmann und Horst Neunaber in *Pascal* geschriebenen Programm berechnet werden [[Chemkin00](#), [Stodat93](#)].

3.3 Das Stoßwellenrohr

Apparatur

Alle Messungen dieser Arbeit wurden in einem Aluminiumstoßrohr von 10 mm Wandstärke und 10 cm Innendurchmesser ausgeführt. Hoch- und Niederdruckteil wurden durch Aluminiummembranen unterschiedlicher Stärke (0,07, 0,1 und 0,3 mm) getrennt, die in einen mit Viton-O-Ringen gedichteten Edelstahlflansch mit Schnellverschluß eingespannt wurden. Während der Niederdruckteil fest auf einem Betonsockel montiert war, um den optischen Aufbau am Ende des Rohres möglichst von mechanischen Erschütterungen zu entkoppeln, war der Hochdruckteil auf Rollen gelagert, um das Einspannen der Membran und das Reinigen des Rohres zu ermöglichen. Der Hochdruckteil maß 2,80 m, der Niederdruckteil 4,15 m (Abb. 3.2).

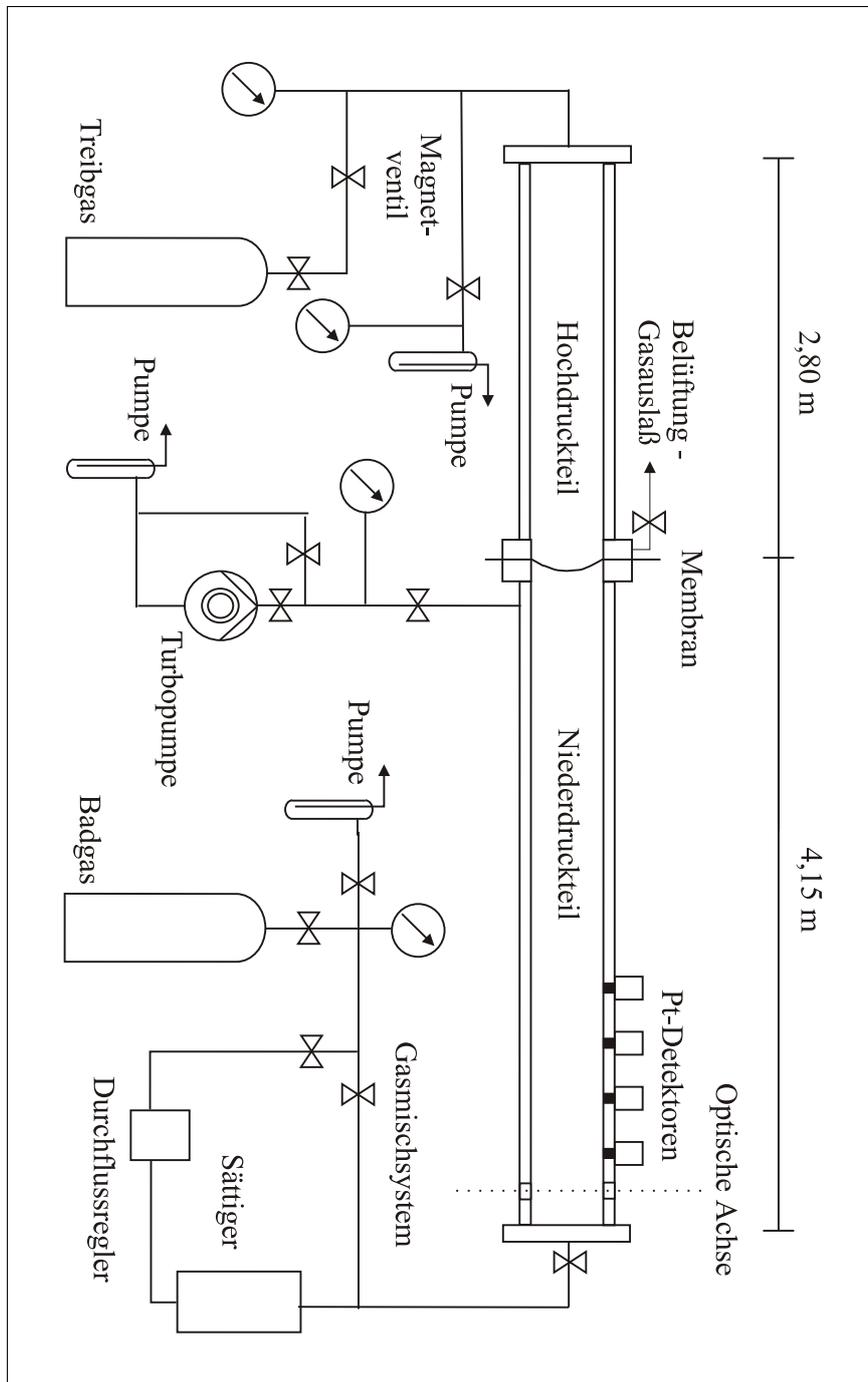


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Stoßwellenrohres mit Gasmischsystem und Pumpenständen

Die Endplatte des Niederdruckteils wurde ebenfalls durch einen Viton-O-Ring gedichtet und durch vier M8-Bolzen befestigt, so daß sie rasch nach jedem Experiment abgenommen werden konnte, um die Reste der zerborstenen Membran mit Hilfe von Druckluft oder Stickstoff aus dem Rohr zu blasen. In der Mitte der Endplatte befand sich das mit Teflon gedichtete Einlaßventil, das so modifiziert wurde, daß eine Durchgangsöffnung von 5 mm Durchmesser zum Einströmen des Testgases zur Verfügung stand.

Zur Bestimmung der Stoßwellengeschwindigkeit waren im Abstand von jeweils 40 cm vier Platinstreifen bündig in den Niederdruckteil eingelassen (der letzte 10 cm vor der Endplatte). Diese Streifen waren industriell auf Quarzzyylinder aufgedampft (Breite 1 mm) und wurden so in Aluminiumfassungen eingeklebt und eingebaut, daß sie senkrecht zur Rohrachse und damit zur Ausbreitungsrichtung der Stoßwelle ausgerichtet waren. Die Platinstreifen wurden von einer Konstantstromquelle gespeist, so daß die vom Temperaturanstieg beim Eintreffen der Stoßwelle verursachte Erhöhung ihres Widerstands als Spannungsimpuls meßbar war. Diese Spannungsimpulse wurden zu TTL-Pulsen verstärkt und schalteten nacheinander drei Stoppuhren (Hewlett Packard 5304 A, Zeitauflösung $0,1 \mu\text{s}$) so, daß der erste Platinstreifen die erste Stoppuhr startete, der zweite die erste stoppte und die nächste startete usw. Aus den so erhaltenen Laufzeiten konnten dann die jeweiligen Geschwindigkeiten berechnet werden. Unter Berücksichtigung der dabei auftretenden Dämpfung wurde auf die für die Bestimmung der Zustandsdaten notwendige Geschwindigkeit am Beobachtungsort extrapoliert. Außerdem diente der Impuls des letzten Platinstreifens als Trigger für die Aufzeichnung der optischen Signale.

Hoch- und Niederdruckteil konnten nach Reinigung des Rohres und Einspannen einer neuen Aluminiummembran mit Drehschieberpumpen getrennt auf Drücke bis 10^{-3} mbar evakuiert werden. Zusätzlich wurde der Niederdruckteil vor dem Einfüllen des Testgases mit einer Turbomolekularpumpe (Balzers TPU 240) auf Drücke kleiner 10^{-5} mbar evakuiert. Der Druck und die Leckraten der Apparatur wurden dabei mit einem Absolutdruckmeßgerät (Balzers TPG 300, Atmosphärendruck bis 10^{-11} mbar) kontrolliert, um Verunreinigungen, die die Reaktionen bei hohen Temperaturen störend beeinflussen könn-

ten, auszuschließen. Der Ausgangsdruck p_1 nach Einfüllen über das Ventil in der Endplatte wurde ebenfalls über ein Absolutdruckmeßgerät (Edward, Barocel 600 AB, 0–1000 Torr) bestimmt. Alle Druckmeßgeräte waren an entsprechenden Arbeitsteilen, die Pumpen, Rohr und Gaseinfüllsystem untereinander verbunden, angebracht. Als Treibgas wurde Wasserstoff (Messer Griesheim 3.0) über ein Magnetventil durch die Endplatte des Hochdruckteils bis zum Bersten der Membran eingelassen.

45 mm vor der Endplatte des Niederdruckteils wurden nach leicht geänderten Konstruktionsplänen aus [Henning00] vier Fensterhalterungen aus Aluminium eingebaut (je zwei gegenüberliegende), in die sowohl plan geschliffene als auch der Rohrkrümmung genau angepaßte Quarzfenster mit einem vergrößerten Durchmesser von 14 mm eingesetzt werden können. Der in Vergleich zu den vorher verwendeten Fenstern vergrößerte Durchmesser verbessert bei Verwendung einer Lampe durch die Erhöhung der Intensität das Signal-Rausch-Verhältnis eines Absorptionssignals.

Störungen hinter reflektierten Stoßwellen

Da Fenster, die der Rohrkrümmung angepaßt sind, als Konkavlinsen wirken, sind vor allem für Mehrfachdurchgänge eines Laserstrahls plan geschliffenen Fenster absolut notwendig. Die dabei im Rohrrinnern entstehenden Kanten stellen jedoch für eine ideale Ausbreitung der Stoßfront Hindernisse dar, an denen sich je nach Stoßwellengeschwindigkeit und Druckverhältnissen Turbulenzen und damit Druckschwankungen ausbilden können. Für plane Fenster mit einem Durchmesser von 10 mm wurden solche Störungen in einem baugleichen Edelstahlstoßrohr bereits bei Geschwindigkeiten und Drücken festgestellt, die zu Temperaturen hinter reflektierten Stoßwellen von ca. 1600 bis 1800 K führten [Scholz95, Götz95].

Für die Experimente dieser Arbeit war es deshalb nötig festzustellen, ob bzw. in welchem Temperaturbereich Störungen, die auf den Einbau der neuen Fenster zurückzuführen sind, auftreten. Zur Überprüfung der Stoßwellen wurden Messungen zum Druckverlauf im Stoßwellenrohr während der Experi-

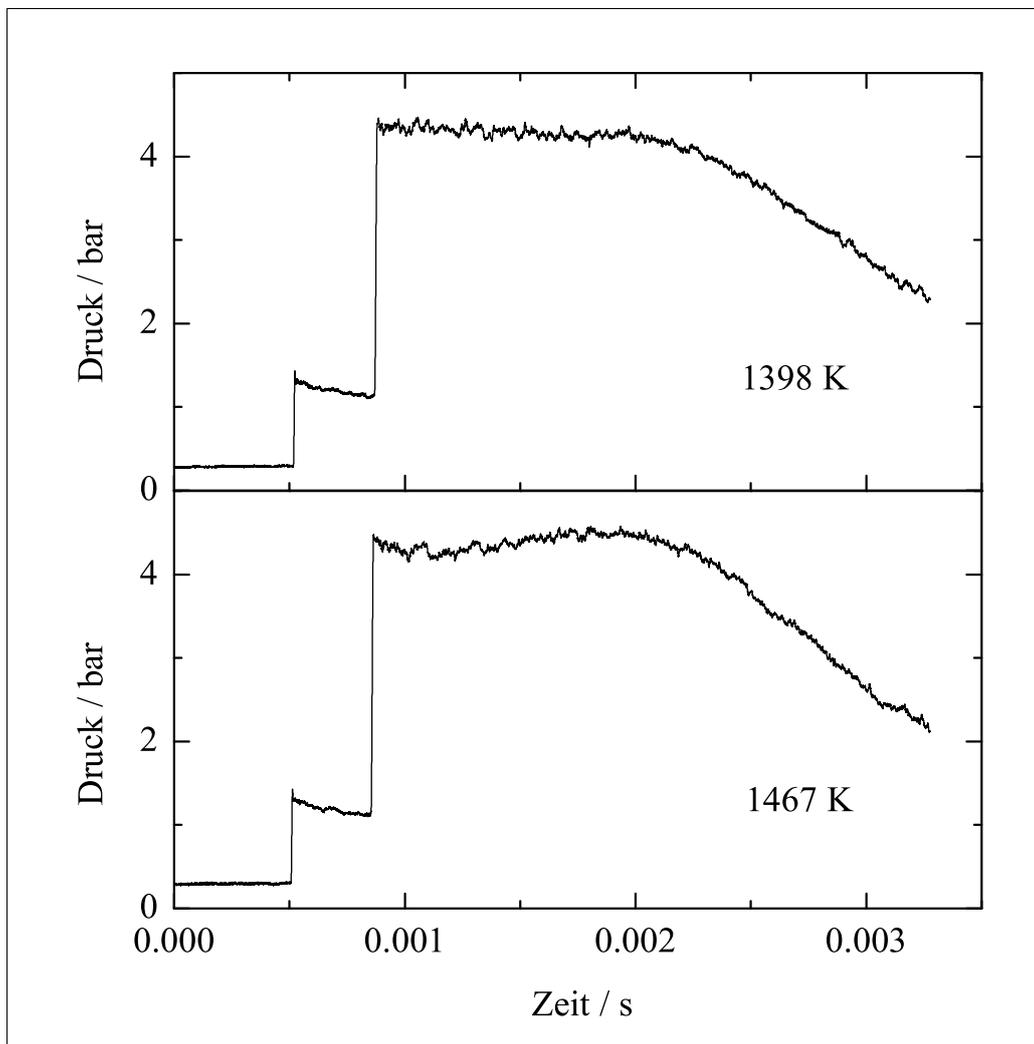


Abbildung 3.3: Ideales (1398 K) und gestörtes Drucksignal (1467 K) hinter reflektierten Stoßwellen

mente durchgeführt. Hierzu wurde eine piezo-elektrische Drucksonde (Drucksensor Kistler 603 B mit Ladungsverstärker Kistler 5011) anstelle des letzten Platinstreifens vor der Endplatte bündig in die Rohrwand eingebaut. So konnten mit reinem Argon als Testgas Druck-Zeit-Verläufe für einen weiten Temperaturbereich (800–2500 K hinter reflektierten Stoßwellen aufgenommen werden. Der Einsatz von Aluminiumfolien verschiedener Stärke ermöglichte je eine Serie von Experimenten bei Drücken um 15 bar (0,3 mm Folie), 4 bar (0,1 mm Folie) und 2–3 bar (0,07 mm Folie).

Abb. 3.3 zeigt für jeden Druckbereich je ein Signal eines konstanten (idealen) und eines durch an den Fensterkanten entstehende Turbulenzen gestörtes Drucksignal. Deutlich zu erkennen sind die mit der Sonde detektierten sprunghaften Anstiege des Drucks bei zweimaligem Passieren der Stoßfront sowie die Schwankungen des Signals bei höherer Temperatur. Der Druckabfall am Ende der Signale begrenzt das zeitliche Beobachtungsfenster, in dem konstante experimentelle Bedingungen vorherrschen. Bei den drei Serien von Experimenten zeigt sich übereinstimmend, daß turbulente Störungen schon ab ca. 1400 K einsetzen und erst oberhalb von 2000 K wieder verschwinden, so daß dieser Bereich bei Einsatz planer Beobachtungsfenster dieses Durchmessers nicht zur Verfügung steht.

3.4 Herstellung der Testgasmischungen

Aufgrund der großen Empfindlichkeit und der daraus resultierenden leichten Zersetzung des H_2O_2 konnte das Testgas nicht durch Vormischen in einem Vorratsbehälter bereitgestellt werden, sondern mußte unmittelbar vor dem Einfüllen in einem Sättiger erzeugt werden. Der einstufige thermostatisierbare Sättiger aus Glas war über einen Teflonschlauch mit dem Einlaßventil verbunden, um die Zersetzung des H_2O_2 so gering wie möglich zu halten.

Beim Einfüllen strömte Argon (Messer Griesheim 4.8) durch einen Massenflußregler (Tylan FC 260, 5 SCM N_2) in das Arbeitsteil und von dort durch den Sättiger in das Rohr. Um die Einfüllzeit und damit die Gelegenheit zur Zersetzung an den Wänden des Stoßrohres so gering wie möglich zu halten, wurde die Flußgeschwindigkeit möglichst hoch gewählt. Da es dabei zu starkem Aufschäumen des H_2O_2 kam, war über dem Sättiger ein 2 l Rundkolben angebracht, der das Eintreten flüssigen Wasserstoffperoxids in das Ventil bzw. das Stoßrohr verhinderte.

Um auch hier möglichst wenig Verunreinigungen mit dem Testgasgemisch in das Rohr einzufüllen, konnte das gesamte Arbeitsteil mit dem Sättiger ebenfalls über eine Drehschieberpumpe evakuiert und seine Leckrate an einem MKS-Baratron (0–1 mbar, Auflösung 10^{-7} mbar bzw. 0–10 mbar, Auf-

lösung 10^{-6} mbar) kontrolliert werden. Der Ausgangsdruck p_1 wurde ebenfalls über dieses Arbeitsteil nach dem Einströmen und erfolgtem Druckausgleich bestimmt.

Da reines Wasserstoffperoxid explosiv und deshalb nicht kommerziell erhältlich ist, wurde 70 % iges H_2O_2 (Solvay Interrox) in den Sättiger eingebracht und bei 25°C auf die Hälfte der ursprünglichen Menge eingeeengt, wobei die Abnahme des Wassergehalts über den Sättigerdampfdruck beobachtet werden konnte. Nach *Raoult* läßt sich die Zusammensetzung des Dampfes mit Hilfe der Dampfdrücke – der von Wasser ist bei Raumtemperatur etwa 10 mal größer als der von Wasserstoffperoxid [CRC00] – abschätzen:

Danach ist zu Beginn, d. h. bei 70 % igem H_2O_2 , der Wassergehalt in der Gasphase fast dreimal so groß wie der Gehalt an H_2O_2 . Bei 99 % igem H_2O_2 beträgt der Anteil an Wasser in der Gasphase immer noch 10 %. Da so lange eingeeengt wurde, bis sich ein konstanter Druck eingestellt hatte, sollte der Restanteil an Wasser in der Gasphase wesentlich kleiner sein und damit nahezu 100 % iges H_2O_2 im Sättiger vorliegen.

Zur Aufbewahrung des aufkonzentrierten H_2O_2 wurde der Sättiger auf 0°C gekühlt. Vor jeder Meßserie wurde nochmals bei 25°C eingeeengt, bevor bei Temperaturen zwischen 2 und 10°C eingefüllt wurde, was bei Experimenten um ca. 4 bar hinter reflektierten Stoßwellen je nach Temperatur Konzentrationen zwischen ca. 1000 und 3000 ppm H_2O_2 in Argon ergab. Die Konzentrationsbestimmung erfolgte auf optischem Weg über die Absorption von H_2O_2 direkt vor bzw. während des Experiments (vgl. Kap. 4.3.2).

3.5 Optisches Nachweissystem und elektronische Signalerfassung

Die UV-Absorptionsspektroskopie wird schon seit langem zur Beobachtung von Reaktionsverläufen in Stoßwellenexperimenten angewendet. Der schon als „klassisch“ zu bezeichnende experimentelle Aufbau einer solchen Detektionsanordnung ist in Abb. 3.4 dargestellt. Er besteht aus einer Analyselicht-

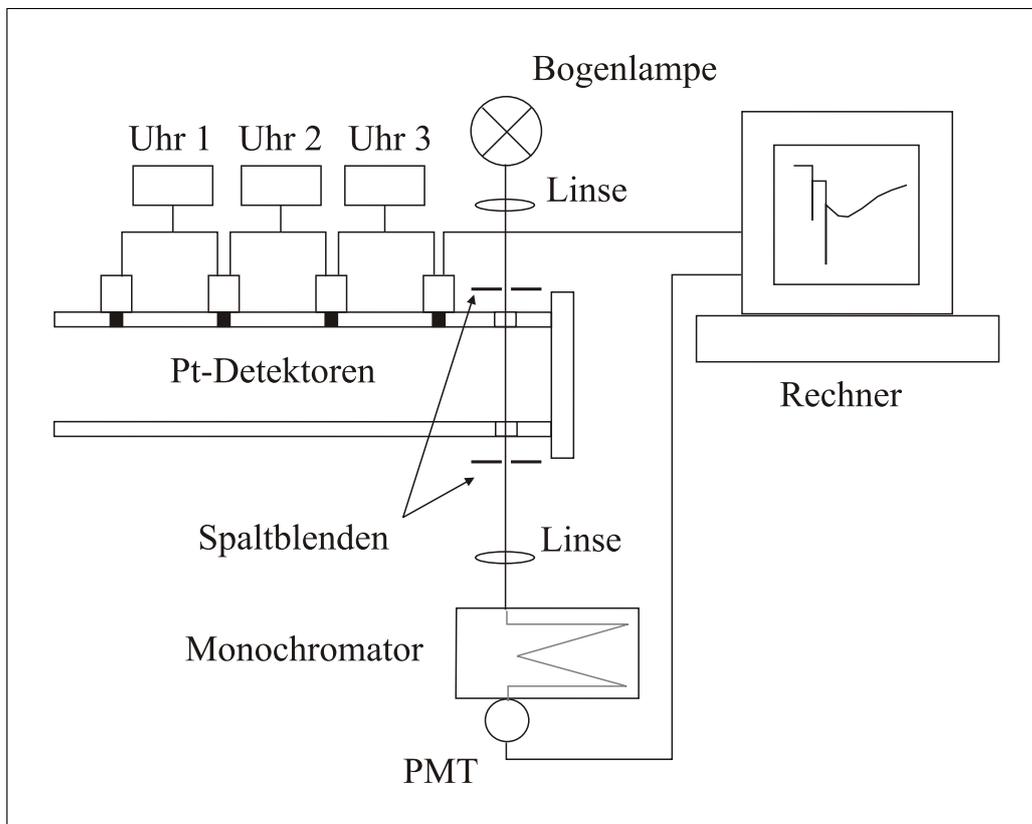


Abbildung 3.4: „Klassische“ Detektionsanordnung bestehend aus Bogenlampe, Monochromator und Photomultiplier

quelle, hier einer Xenon-Hochdruck-Bogenlampe (Osram XBO 150 W), die mit einem stromstabilisierten Netzteil (Heinzinger TNX 901 B1) betrieben wurde. Das Analyselicht wurde mit einer Quarzlinse (Brennweite 50 mm) parallelisiert und senkrecht zur Rohrachse durch die Rohrfenster geführt. Um Photolyseeffekte zu vermeiden, wurde das Licht zwischen den Experimenten – insbesondere beim Befüllen der Rohres – von einer Blende blockiert, die nur unmittelbar vor der Aufnahme entfernt wurde. Um eine ausreichende Zeitauflösung zu gewährleisten, wurden vor und hinter den Rohrfenstern einstellbare Spaltblenden installiert. Mit einer Spaltbreite von 1 mm ergibt sich so eine Zeitauflösung von $1-2 \mu\text{s}$. Mit einer weiteren Quarzlinse (Brennweite 150 mm) wurde der Analyselichtstrahl auf den Eintrittsspalt eines Monochromators (Zeiss MQ 3) fokussiert.

Hinter dem Monochromator war ein Photomultiplier (Hamamatsu 1P28) montiert, dessen Signal in einem Personal Computer mit einem Transientenrecorder (FastComtec TR 1230, 30 MHz) aufgezeichnet und mit einer 12 Bit-Auflösung digitalisiert wurde. Der Sockel des Photomultipliers war mit einer Zehnerdiode (ZD 150) und 4 bzw. 5 Widerständen (39 k Ω) beschaltet, je nach Lampenintensität bei der jeweiligen Wellenlänge. Mit einer Anstiegszeit des Photomultipliers im Nanosekundenbereich und einer *Sample*-Rate von 30 MHz, erreicht man somit für die elektronische Datenaufnahme eine Zeitauflösung, die die optische Zeitauflösung des Experiments um einen Faktor 10 übertrifft und nicht weiter berücksichtigt werden muß.

Die Wellenlängenkalibrierung des Monochromators konnte mit einer Quecksilber-Linienlampe (Oriol 6516) überprüft werden. Das Auflösungsvermögen eines Prismenmonochromators hängt von der Spaltöffnung und der Wellenlänge ab. Bei einer Spaltöffnung von 0,2 mm betrug sie für Licht der Wellenlänge 290 nm etwa 1 nm, bei 230 nm etwas 0,3 nm.

Überdeckt der Focus des Lichtstrahls wie in der hier aufgebauten Anordnung den Spalt des Monochromators, gibt es für die Spaltöffnung eine obere Grenze (bei der hier aufgebauten Anordnung ca. 0,2 mm). Verantwortlich dafür sind Dichtefluktuationen und ein starker Temperaturgradient zwischen den kalten Rohrwänden bzw. Fenstern und dem heißen Gas im Rohrrinnern, mit dem Änderungen des Brechungsindex einhergehen. Infolgedessen bewegt sich der Analyselichtstrahl auch nach Durchgang der Stoßfront und der schon beschriebenen Schliere noch während der Messung leicht. Der Spalt darf daher nicht zu weit geöffnet werden, damit der Fokus ihn auch während seiner Bewegungen vollständig überdeckt.

Üblicherweise wird bei solchen Experimenten die Ausgangsintensität des Lichtstrahls bei evakuiertem Stoßrohr vor der Messung bestimmt, um zumindest für die Ausgangsintensität über die Intensitätsschwankungen, die hauptsächlich von den Bewegungen des Lichtbogens der Lampe stammen, zu mitteln. Da es sich bei einer solchen Lampe nicht um eine Punktlichtquelle handelt, ist es nicht möglich, eine exakte Referenzdetektion zu realisieren, also einen optischen Aufbau mit Strahlteiler und zeitgleicher Detektion eines

Analyse- und eines Referenzstrahls, so daß diese Methode in unserer Gruppe in der Vergangenheit die zuverlässigsten Ergebnisse brachte [Henning00].

3.6 Datenverarbeitung und numerische Auswertung

Absorbanz nach Lambert-Beer

Die weitere Verarbeitung der Daten erfolgte mit dem Programm *Origin*. Die Intensitäts-Zeit-Profile wurden zunächst nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz in Absorbanz-Zeit-Profile umgewandelt, die der Konzentration der absorbierenden Substanz proportional ist [Origin00].

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon \cdot c \cdot d \quad (3.13)$$

mit A = Absorbanz

I_0 = Ausgangsintensität

I = Signalintensität

ϵ = molarer dekadischer Absorptionskoeffizient

c = Konzentration

d = Schichtdicke der Probe (Innendurchmesser des Rohres)

Für mehrere absorbierende Spezies ergibt sich aus der Summe der einzelnen Absorptionen die Gesamtabsorption. Sie ist in diesem Falle die experimentell zugängliche Größe.

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = d \cdot \Sigma(\epsilon_i \cdot c_i) \quad (3.14)$$

mit ϵ_i = molarer dekadischer Absorptionskoeffizient der Substanz i

c_i = Konzentration der Substanz i

Um die Unsicherheit der Umrechnung auf die Absorbanz weiter zu minimieren, kann bei bekannten Absorptionskoeffizienten und Konzentrationen die

Ausgangsintensität aus dem Signal vor der einfallenden Stoßwelle errechnet werden. Ist der Absorptionskoeffizient der Testsubstanz in Abhängigkeit der Temperatur bekannt, kann aus dem Intensitäts-Zeit-Profil und den Zustandsdaten auch die Konzentration und damit wiederum die Ausgangsintensität bestimmt werden. Für die Signalintensität vor und hinter der einfallenden Stoßwelle gilt beispielsweise:

$$\log_{10} \left(\frac{I_1}{I_2} \right) = c \cdot d \cdot \left(\frac{\rho_2}{\rho_1} \cdot \epsilon_2 - \epsilon_1 \right) \quad (3.15)$$

Für die Betrachtung der Werte hinter der reflektierten Stoßwelle ergeben sich analoge Gleichungen.

Als zunehmend schwierig erweist sich dieses Verfahren allerdings, wenn Reaktionen zu einer schnellen Zu- oder Abnahme des Signals führen, da der Anfangswert durch die Schliere verdeckt wird und extrapoliert werden muß. Umgekehrt läßt sich bei bekannter Konzentration die Temperaturabhängigkeit der Absorptionskoeffizienten ermitteln. So lassen sich mit dieser Detektionsmethode sowohl spektroskopische Untersuchungen in Abhängigkeit der Wellenlänge als auch kinetische Untersuchungen durchführen, welche aus der Beobachtung der Konzentrations-Zeit-Profile resultieren.

Simulation und Sensitivitätsanalyse

Da sich für komplexe Reaktionssysteme keine analytischen Lösungen der entsprechenden gekoppelten Differentialgleichungssysteme für die Konzentrationen einzelner Spezies mehr ergeben, müssen numerische Methoden verwendet werden, um die erhaltenen Konzentrations-Zeit-Profile anzupassen. Wurde in früheren Arbeiten bei der kinetischen Auswertung versucht, durch Näherungen, wie z. B. Auswertung *pseudoerster* Ordnung, Annahme von Quasistationaritäten oder auch Vernachlässigung einzelner Reaktionen und Konzentrationen, analytische Lösungen zu „erzwingen“, hat in der jüngeren Vergangenheit die auf numerischen Methoden basierende Computersimulation solcher Reaktionssysteme stark an Bedeutung gewonnen. So wurden zu Zwecken der Planung der Experimente numerische Simulationen mit dem Programmpaket *Chemkin-III* durchgeführt.

Dieses Programm ermöglicht die Berücksichtigung einiger hundert Reaktionen, deren Geschwindigkeit entweder in erweiterter Arrhenius-Form ($k = A \cdot T^n \cdot \exp(-\frac{E_a}{RT})$) nur temperaturabhängig oder auch zusätzlich druckabhängig in der von Troe vorgeschlagenen F_{cent} -Darstellung [Gilbert83], vorgegeben werden. Berücksichtigt werden dabei sowohl Reaktionen, deren Arrheniusverlauf durch mehr als einen Exponentialterm beschrieben werden, als auch alle Rückreaktionen, die entweder explizit eingegeben werden können oder aus thermodynamischen Daten in Form von NASA-Polynomen berechnet werden [GRI99]. Auf diese Weise werden im Rahmen der Genauigkeit der in der Literatur bekannten kinetischen und thermodynamischen Daten Informationen über den Verlauf der zu erwartenden Konzentrations-Zeit-Profile gewonnen [Chemkin00].

Ein weiteres wichtiges Hilfsmittel stellt die Sensitivitätsanalyse dar, die mit dem ebenfalls zu diesem Programmpaket gehörenden Programm *Senkin* durchgeführt wurde. Hierbei wird berechnet, wie empfindlich die simulierten Konzentrations-Zeit-Profile auf eine Änderung der vorgegebenen Geschwindigkeitskonstanten unter den experimentellen Bedingungen reagieren. Dazu werden Sensitivitätskoeffizienten bezüglich der einzelnen Geschwindigkeitskonstanten für die Konzentrationen der im Experiment beobachtbaren Spezies errechnet:

$$\sigma(x, i, t) = \frac{\delta c(x, t)}{\delta a_i} \quad (3.16)$$

mit $\sigma(x, i, t)$ = Sensitivitätskoeffizient für die Spezies x bzgl. der i -ten Reaktion zum Zeitpunkt t

$c(x, t)$ = Konzentration der Spezies x zum Zeitpunkt t

a_i = Störungsparameter für die i -te Reaktion

Der Störungsparameter ist dabei für die Änderung der Geschwindigkeitskonstanten der i -ten Reaktion verantwortlich, z. B. in $k_i = a_i \cdot A \cdot T^n \cdot \exp(-\frac{E_a}{RT})$.

Um nun die Sensitivität der Konzentration einer Spezies auf die verschiedenen Reaktionen vergleichen zu können, werden zwei Normierungsverfahren angewandt. Die Normierung auf die maximal auftretende Konzentration

$c_{max}(x)$ liefert Sensitivitätskoeffizienten, die ein Maß für die absolute Abweichung darstellen, während die auf die jeweils zur Zeit t im ungestörten Problem berechnete Konzentration $c(x, t)$ normierten Sensitivitätskoeffizienten den Einfluß der Reaktionen relativ zum ungestörten Problem widerspiegeln:

$$\sigma_{max}^{\circ}(x, i, t) = \sigma(x, i, t) \cdot \frac{a_i}{c_{max}(x)} \quad (3.17)$$

$$\sigma^{\circ}(x, i, t) = \sigma(x, i, t) \cdot \frac{a_i}{c(x, t)} \quad (3.18)$$

Die Verlässlichkeit einer solchen Sensitivitätsanalyse hängt stark von den vorgegebenen Geschwindigkeitskonstanten bzw. deren Genauigkeit ab. Obwohl sie daher nur in begrenztem Maße zuverlässige Rückschlüsse zuläßt, dient sie hervorragend dazu, günstige experimentelle Bedingungen zu finden und komplexe Reaktionsmechanismen sinnvoll zu vereinfachen.

Für die weitere Anpassung der Simulationen an die Profile durch Änderung von Geschwindigkeitskonstanten standen zwei Programme zur Verfügung: *ModelMaker* und *Facsimile*. Während sich *Facsimile* durch besonders effiziente Algorithmen und damit kurze Rechenzeiten bei der iterativen Anpassung auszeichnet, lassen sich mit dem Programm *ModelMaker* für jede Anpassung sofort die Sensitivitäten durch simulierte Kurven für Änderungen der angepaßten Geschwindigkeitskonstanten anzeigen, wofür allerdings etwas längere Rechenzeiten akzeptiert werden müssen [[ModelMaker00](#), [Facsimile98](#)].

Kapitel 4

Das Lasersystem

4.1 Der Titan-Saphir-Laser

4.1.1 Grundlagen

Als laseraktives Medium dient bei diesem Festkörperlaser ein mit Titan dotierter Saphirkristall ($\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$), bei dem Ti^{3+} - anstelle der Al^{3+} -Kationen in das oktaedrische Gitter aus Sauerstoffanionen eingebaut werden [Moulton82]. Für das einzelne $3d$ -Elektron der Titankationen stehen nach der Kristallfeldtheorie im Oktaederfeld zwei verschiedene Gruppen von d -Orbitalen zur Verfügung, nämlich zwei, die in Richtung der Sauerstoffanionen zeigen und daher relativ zum kugelsymmetrisch von Ladungen umgebenen Ti^{3+} -Ion energetisch angehoben werden (e_g -Orbitale), und drei, die „zwischen“ den Sauerstoffanionen liegen und daher energetisch begünstigt sind (t_{2g} -Orbitale). Die Kristallfeldaufspaltung zwischen diesen möglichen elektronischen Niveaus beträgt $\sim 20000 \text{ cm}^{-1}$, entsprechend einer Wellenlänge von $\sim 500 \text{ nm}$ [Wall90].

Erfolgt eine Anregung in den höheren und energetisch ungünstigeren E_g -Zustand, verschiebt sich das Titankation im Oktaederfeld der Sauerstoffanionen leicht, wodurch die beiden E_g -Zustände wiederum aufspalten (A_{1g} und B_{1g} -Terme) und das System durch eine Absenkung der Energie wie-

der stabilisiert wird (*Jahn-Teller-Effekt*) [Huheey95]. Bei der Bewegung in die neue Gleichgewichtslage werden im Kristall Phononen (Gitterschwingungen) erzeugt, die die überschüssige Energie abführen und somit ein 4-Niveau-System erzeugen, innerhalb dessen sich die Lichtverstärkung durch stimulierte Strahlungsemission (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) realisieren läßt. Aufgrund der Kopplung der elektronischen Zustände des Ti^{3+} -Kations mit den Phononen des Wirtskristalls bezeichnet man den Ti:Saphir-Laser auch als „vibronischen“ Laser.

Abb. 4.1 verdeutlicht die elektronischen Niveaus und die Vorgänge im Kristall, die die vier Niveaus bilden [Wall90]. Ebenfalls erkennbar wird, daß es sich bei einem vibronischen Laser nicht um schmalbandige Linienübergänge zwischen diskreten Zuständen, sondern um sowohl ein sehr breitbandiges Pump- als auch Emissionsband handelt. Zum einen können deshalb mehrere Lichtquellen zum optischen Pumpen des Lasermediums zum Einsatz kom-

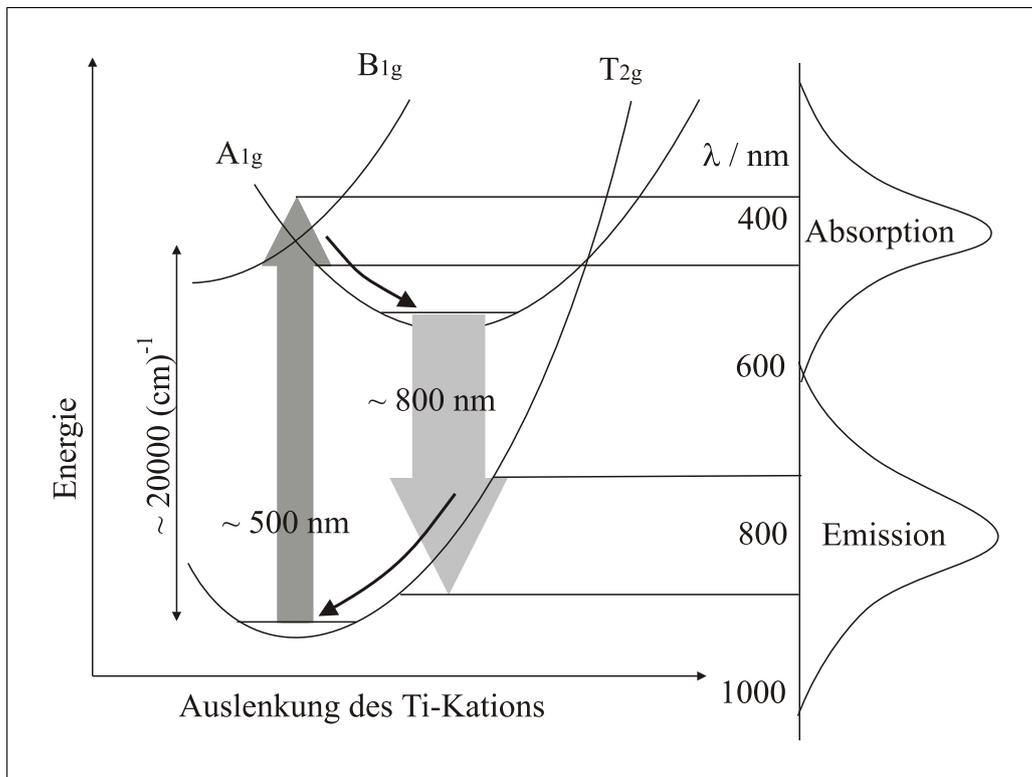


Abbildung 4.1: Vier-Niveau-System eines Ti:Saphir-Kristalls

men (Ar⁺-Laser mit Hauptlinien 488 und 514 nm und Nd:YAG-Laser mit 532 nm-Linie), zum anderen erklärt sich aus dem ausgedehnten Emissionsband das spektral breite Verstärkungsprofil des Ti:Saphir-Lasers, das sich von 680 nm bis 1100 nm [Wall90, Rapoport86] erstreckt. Neben einer hohen Zerstörschwelle des Kristalls und guter Stabilität ist dies als Hauptvorteil dieses Festkörperlasers gegenüber Farbstofflasern im vergleichbaren Wellenlängenbereich zu nennen.

Resonatorgeometrie

Um eine optimale Überlagerung der Pumplasermode mit der Ti:Saphir-Lasermode und damit bestmögliche Lichtverstärkung zu erreichen, wird ein konzentrisch gefalteter Resonatortyp verwendet (Abb. 4.2). Dabei werden zum einen Pump- und Lasermode im aktiven Medium koaxial fokussiert und überlagert, zum anderen durch die Faltung an den Fokussierspiegeln der im Kristall entstehende *Astigmatismus* des Laserstrahls ausgeglichen. Die im

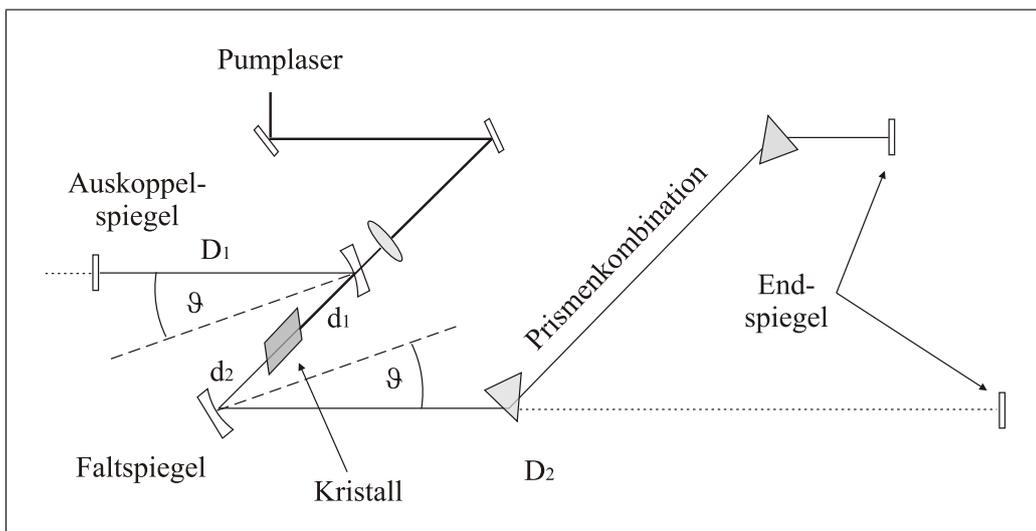


Abbildung 4.2: Aufbau eines Ti:Saphir-Resonators

Kristall unterschiedliche Fokusslage für die *sagittale* und die *tangentiale* Abbildungsebene, beschrieben durch

$$t_{sag} = t \cdot \frac{\sqrt{n^2 + 1}}{n^2} \quad \text{bzw.} \quad (4.1)$$

$$t_{tan} = t \cdot \frac{\sqrt{n^2 + 1}}{n^4} \quad (4.2)$$

mit t = Länge im Medium

n = Brechungsindex des Mediums

$t_{sag/tan}$ = effektive Länge in *sagittaler/tangentiale*r Ebene,

kann dabei durch den an den Faltspiegeln entstehenden *Astigmatismus* kompensiert werden:

$$f_{sag} = \frac{f}{\cos \vartheta} \quad \text{bzw.} \quad (4.3)$$

$$f_{tan} = f \cdot \cos \vartheta \quad (4.4)$$

mit f = Fokus des Faltspiegels

ϑ = Einfallswinkel des Strahls

$f_{sag/tan}$ = effektiver Fokus in *sagittaler/tangentiale*r Ebene

Die Kompensation der unterschiedlichen Effekte für die effektive Lage des Fokus im Kristall berechnet sich aus den obigen Gleichungen nach [[Kogelnik72](#), [Kane89](#)]:

$$t = \frac{2f \cdot \sin \vartheta \cdot \tan \vartheta}{N} \quad (4.5)$$

$$\text{mit} \quad N = \frac{(n^2 - 1) \cdot \sqrt{n^2 + 1}}{n^4}$$

Berechnung der Stabilitätsbereiche

Damit ein solcher Resonator den Laserbetrieb ermöglicht, muß er optisch stabil sein, d.h. der Strahl muß sich nach jedem Umlauf im Resonator reproduzieren. Geometrisch kann dies für eine gegebene Resonatorgeometrie

mit Hilfe des $ABCD$ -Matrix-Formalismus berechnet werden. Der Lichtstrahl wird dabei durch einen Startpunkt x_o (Abstand senkrecht von der optischen Achse) und einen Startwinkel α_o bezüglich der optischen Achse in Vektorform geschrieben (Abb. 4.3).

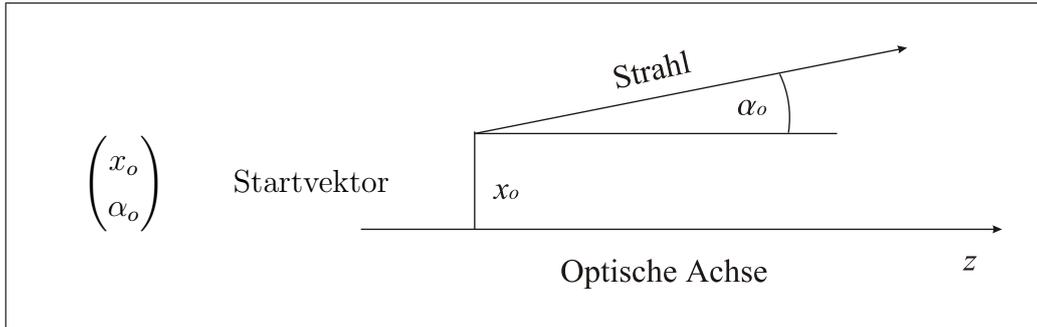


Abbildung 4.3: Vektordarstellung eines Lichtstrahls

Jede Abbildung an einem optischen Element des Resonators wird durch eine Matrix repräsentiert. Für den in Abb. 4.2 schematisch dargestellten Resonator eines Ti:Saphir-Lasers sind z. B. folgende Matrizen notwendig:

$$\begin{pmatrix} 1 & L \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{Translation der Länge } L$$

$$\begin{pmatrix} n & 0 \\ 0 & \frac{1}{n} \end{pmatrix} \quad \text{Übergang in den Kristall mit Brechungsindex } n$$

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{n} & 0 \\ 0 & n \end{pmatrix} \quad \text{Übergang aus dem Kristall mit Brechungsindex } n$$

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{1}{f} & 1 \end{pmatrix} \quad \text{Faltspiegel mit effektivem Fokus } f$$

Für einen vollständigen Resonatorumlauf errechnet sich die Gesamtmatrix durch Multiplikation einer entsprechenden Anzahl von Matrizen, die den „Hin“- und „Rückweg“ durch den gesamten Resonator wiedergeben. Die Anwendung des $ABCD$ -Formalismus für einen vollständigen Resonatorumlauf

– A , B , C und D sind hier die Elemente der aus einem kompletten Umlauf resultierenden Gesamtmatrix – auf die Krümmung R ergibt:

$$R_{\text{nachher}} = \frac{AR_{\text{vorher}} + B}{CR_{\text{vorher}} + D} \quad (4.6)$$

$$\text{mit } R = \frac{x(z)}{\alpha(z)} \quad \text{und} \quad \alpha \simeq \frac{\partial x(z)}{\partial z} \quad (\text{vgl. Abb. 4.3})$$

In idealer Näherung kann ein gaußförmiger Strahl angenommen werden, also eine gaußförmige Verteilung der Feldstärke, die durch eine komplexe Wellenfunktion beschrieben wird (TEM₀₀-Mode):

$$\psi(x) = \exp\left(-i\frac{\pi x^2}{q\lambda}\right) \quad \text{mit} \quad (4.7)$$

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{R} - i\frac{\lambda}{\pi\omega^2} \quad (4.8)$$

ω stellt hier die Strahltaile, x der Abstand von der optischen Achse und R die Krümmung der Wellenfront dar [Siegman86].

Es kann gezeigt werden, daß der komplexe Parameter q eines Gaußstrahls genauso wie die Krümmung R einer sphärischen Welle nach den Regeln der einfachen geometrischen Matrizenoptik behandelt werden kann [Siegman86]. Daraus ergibt sich dann eine quadratische Gleichung in q (Gl. 4.10), da $q_{\text{vorher}} = q_{\text{nachher}} = q$ sein soll.

$$q_{\text{nachher}} = \frac{Aq_{\text{vorher}} + B}{Cq_{\text{vorher}} + D} \quad (4.9)$$

$$0 = Cq^2 + Dq - Aq - B \quad (4.10)$$

$$\frac{1}{q} = \frac{D - A}{2B} \pm i\frac{\sqrt{1 - \left(\frac{A+D}{2}\right)^2}}{B} \quad (4.11)$$

Der Koeffizientenvergleich der Lösung dieser quadratischen Gleichung (Gl. 4.11) mit dem Ansatz eines Gaußprofils (Gl. 4.8) ermöglicht die Berechnung der Strahltaile:

$$\omega^2 = \frac{\lambda}{\pi} \cdot \frac{B}{\sqrt{1 - \left(\frac{A+D}{2}\right)^2}} \quad (4.12)$$

Der Ort der Strahltaile kann durch den Anfangs- bzw. Endpunkt des Resonatorumlaufs festgelegt werden, für den Fokus des Strahls im Ti:Saphir-Kristall z. B. die Mitte des Kristalls. Setzt man die entsprechenden Parameter in die Matrizen der einzelnen optischen Elemente ein, kann man die Fokustaille für die *sagittale* bzw. *tangential* Abbildungsebene berechnen.

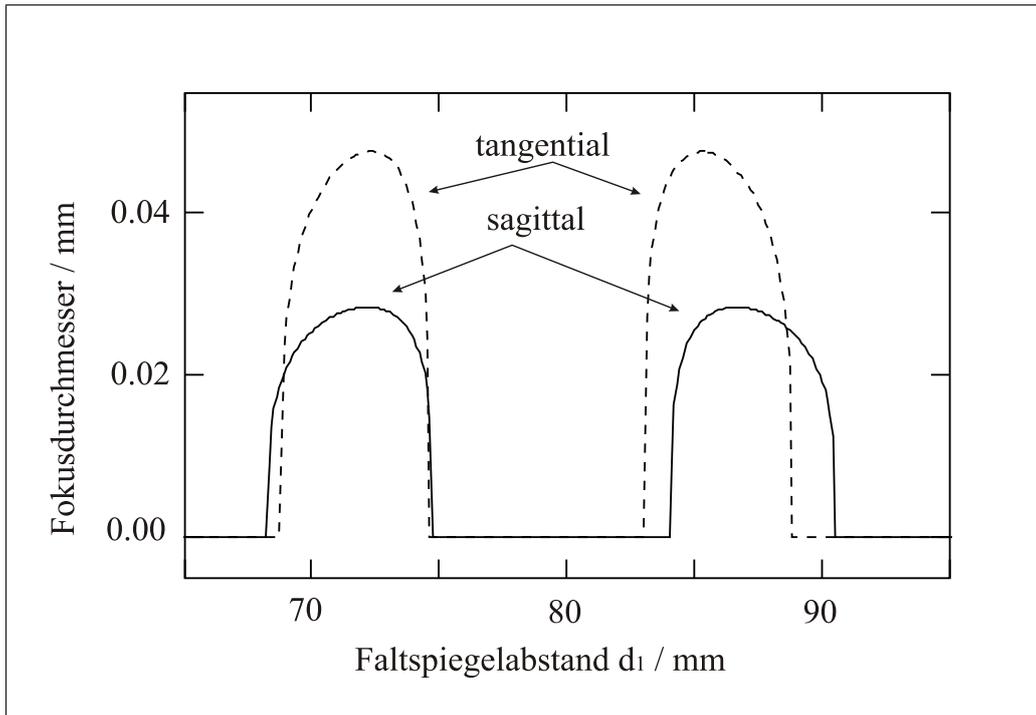


Abbildung 4.4: Stabilitätsbereiche des in Kap. 4.3.1 beschriebenen Ti:Saphir-Laserresonator für $d_2 = 74$ mm (vgl. Abb. 4.12 und Tab. 4.2)

Während die Resonatorarmlängen D_1 und D_2 , die Kristalllänge, der Fokus der Faltspiegel, der Kompensationswinkel 2ϑ und der wellenlängenabhängige Brechungsindex (üblicherweise 800 nm für das Emissionsmaximum des Ti:Saphir-Lasers) bekannt sind und als Parameter vorgegeben werden, errechnet man mit einem vorgegebenen Faltspiegelabstand d_1 vom Kristall die Stabilität in Abhängigkeit von d_2 bzw. umgekehrt, so daß man durch iteratives Vorgehen die optimale Konfiguration, also die optimalen Abstände d_1 und d_2 erhält (vgl. Abb. 4.2). Aufgetragen werden gewöhnlicherweise die Ausdehnungen des Fokus in *sagittaler* und *tangentialer* Ebene [Kogelnik66, Magni93].

Die für diese Arbeit notwendigen Berechnungen wurden mit einem von A. Charvát implementierten Programm durchgeführt [MathCad97].

Für einen vollkommen symmetrischen Resonator ergibt sich nur ein einziger relativ ausgedehnter Stabilitätsbereich. Je nach Anwendung können aber auch weitere optische Elemente in die Resonatorarme eingebaut werden, wie z. B. ein wellenlängenselektives Element für schmalbandigen kontinuierlichen Betrieb (*continuous wave*), oder eine Prismenkombination für die Kompensation der Gruppengeschwindigkeitsdispersion (*Group Velocity Dispersion*), die für die im folgenden Kapitel beschriebene Erzeugung kurzer Pulse notwendig ist. Daraus ergeben sich häufig unsymmetrische Resonatoren mit zwei Stabilitätsbereichen, die mit abnehmender Symmetrie kleiner werden und weiter auseinanderwandern (Abb. 4.4).

4.1.2 Erzeugung ultrakurzer Pulse

Modenkopplung

Ultrakurze Pulse mit Pulslängen im Subpicosekundenbereich können nicht mehr durch gepulste Zufuhr von Pumpenergie (z. B. mit Blitzlampen oder durch elektrische Entladungen) oder mit Hilfe von einfachen Güteschaltungen (*Quality-switch*) realisiert werden. Sie entstehen durch die sog. Modenkopplung (*mode locking*), d. h. durch die Überlagerung vieler *longitudinaler* Moden innerhalb eines Resonators. Haben diese Moden die gleiche Amplitude und eine feste Phasenbeziehung zueinander, läßt sich die Überlagerung von $2n + 1$ Moden als Summe über die einzelnen elektrischen Feldstärken E beschreiben [Kneubühl95]:

$$E(t) = \sum_{j=-n}^n E_0 \cdot \exp[2\pi i((\nu_0 + n\Delta\nu_{j,j+1})t + j\Delta\phi)] \quad (4.13)$$

mit ν_0 = Frequenz der zentralen Mode

$\Delta\phi$ = konstante Phasendifferenz benachbarter Moden

$\Delta\nu_{j,j+1}$ = Frequenzabstand benachbarter Moden

Eine solche Modenkopplung wird auch Modensynchronisation genannt. Als analytische Lösung ergibt sich eine sinusförmige Trägerwelle mit zeitabhängiger Amplitude, deren Quadrat der Lichtintensität proportional ist ($I(t) \sim A^2(t)$):

$$A(t) = E_0 \cdot \frac{\sin[(2n + 1) \cdot (2\pi\Delta\nu_{j,j+1}t + \Delta\phi)/2]}{\sin[(2\pi\Delta\nu_{j,j+1}t + \Delta\phi)/2]} \quad (4.14)$$

$$E(t) = A(t) \cdot \exp(2\pi i\nu_0 t) \quad (4.15)$$

So entstehen Laserpulse mit einer Repetitionsrate, die der reziproken Umlaufdauer im Resonator entspricht ($c/2L$), und einer Halbwertsbreite, die in erster Näherung mit $\Delta\tau \approx 1/\Delta\nu$ abgeschätzt werden kann (Abb. 4.5) [Hecht99].

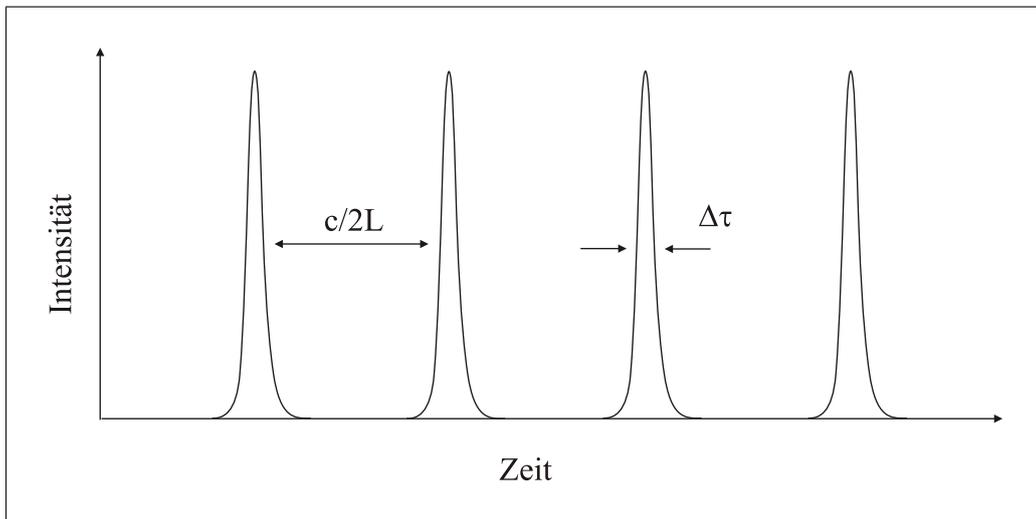


Abbildung 4.5: Intensitätsverlauf bei gepulstem Betrieb

Je breiter das Verstärkungsprofil eines Lasers ist und je mehr Moden anschwingen können, umso kürzer sind daher die erzeugbaren Pulse. Unter der Annahme eines gaußförmigen Pulsprofil folgt für das Produkt aus Pulslänge und spektraler Breite (sog. „bandbreitenbegrenzte“ Pulse):

$$\Delta\tau \cdot \Delta\nu = 0,441 \quad (4.16)$$

Unterschieden wird zwischen aktiver und passiver Modenkopplung, also aktiv gesteuerter Synchronisation der Moden, z. B. mit Hilfe eines akusto-optischen

Modulators, oder passiver Synchronisation durch ein optisches nichtlineares Element im Resonator, das die Resonatorgüte moduliert, d. h. die Verstärkung von pulsartigen Intensitätsmaxima bevorzugt.

Selbstfokussierung

Der Titan-Saphir-Kristall stellt selber ein solches nichtlineares Element dar. Sein Brechungsindex ist intensitätsabhängig. Ursache hierfür ist der optische *Kerr*-Effekt, also die Orientierung permanenter und induzierter Dipole durch ein elektrisches Feld. Für den Brechungsindex als Funktion der Intensität ergibt sich [Siegman86]:

$$n(I) = n_0 + n_2 \cdot I \quad (4.17)$$

mit $n_0 =$ linearer Brechungsindex
 $n_2 =$ *Kerr*-Koeffizient

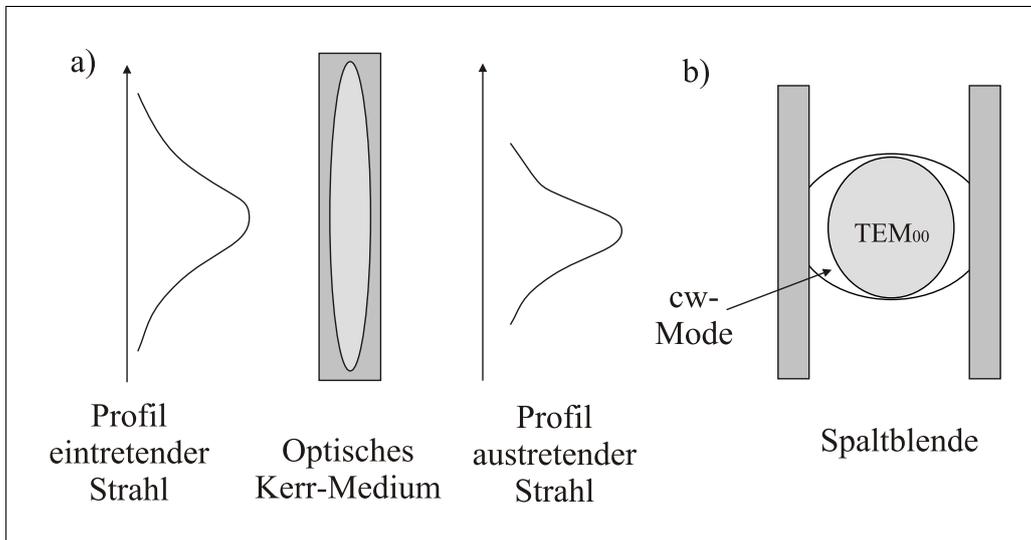


Abbildung 4.6: Selbstfokussierung (a), *hard aperture*-Anordnung (b)

Für einen gaußförmigen Puls (also TEM₀₀), der für einen idealen Resonator angenommen werden kann, ist also der Brechungsindex über den Strahlquer-

schnitt nicht konstant, sondern nimmt zur Mitte des Strahls hin zu (wenn wie hier gilt: $n_2 > 0$ [Chen91]). Es bildet sich eine sog. *Kerr-Linse* aus, die den Strahl im Lasermedium weiter fokussiert (Selbstfokussierung), wodurch die aufgebaute Besetzungsinversion der Laserniveaus effektiver abgebaut werden kann und die gekoppelten Moden im Vergleich zu den nicht gekoppelten besser verstärkt werden. Dieser Vorgang stellt eine passive Güteschaltung dar und wird als *Kerr-Lens-Mode-Locking* bezeichnet (Abb. 4.6 a) [Keller92, Krausz92, Siegman86].

Mit der so gebildeten *Kerr-Linse* wird ein zusätzliches optisches Element in den Resonator gebracht, das sich auch auf die Stabilitätsbereiche auswirkt. Ein nach der im vorherigen Kapitel beschriebenen Methode berechneter Resonator, der auf den *cw*-Modus optimiert ist und diesen bevorzugt verstärkt, muß also etwas „dejustiert“ werden in einen Bereich hinein, in dem der kontinuierliche Betrieb geschwächt und der gepulste besser verstärkt wird. Dies erfolgt gewöhnlich über die Faltspiegelabstände in Kombination mit der Position des Fokus des Pumpasers. Erfolgt die Verstärkung auf diese Weise durch Anpassung der Pumpmode an den Querschnitt und die Lage der fokussierten Pulsmode, spricht man von *soft aperture*. Zusätzlich kann aber auch die *cw*-Mode, die durch die Verschiebung der Resonatorgeometrie astigmatisch verzerrt wird, durch Einbringen eines Spalts abgeschnitten und somit weiter geschwächt werden (*hard aperture*), was sich allerdings in Form von zusätzlichen Resonatorverlusten nachteilig auswirkt (Abb. 4.6 b).

Selbstphasenmodulation

Ein weiterer Effekt, der auf der *Kerr*-Nichtlinearität beruht, ist die Selbstphasenmodulation, die durch die Änderung der Pulsintensität und damit der zeitlichen Änderung des intensitätsabhängigen Brechungsindex des Mediums hervorgerufen wird [Siegman86]:

$$\Delta n(t) = n(t) - n_0 = n_2 \cdot I(t) \quad (4.18)$$

Dies bedeutet, daß auch die Weglänge x der zeitlichen Komponenten des Pulses verschieden sind, womit wiederum eine Phasenverschiebung $\Delta\phi$ einhergeht (k = Wellenvektor):

$$\Delta x(t) = \Delta n(t) \cdot x = n_2 \cdot I(t) \cdot x \quad (4.19)$$

$$\Delta\phi(t) = -k \cdot \Delta x(t) = -\frac{2\pi}{\lambda} \cdot n_2 \cdot I(t) \cdot x \quad (4.20)$$

Für die ansteigende Flanke des Pulszuges ergibt sich so ein längerer optischer Weg als für die abfallende, was insgesamt zur zeitlichen Kompression des Pulses führt. Die damit verbundene Phasenverschiebung (Selbstphasenmodulation) entspricht einer Rotverschiebung der Frequenz ω auf der ansteigenden und einer Blauverschiebung auf der abfallenden Flanke. Das erhaltene spektrale Profil wird also insgesamt breiter. In Abb. 4.7 ist zur Verdeutlichung die Änderung der Frequenz für einen zeitlich gaußförmigen Pulszug als erste Ableitung der Intensität dargestellt:

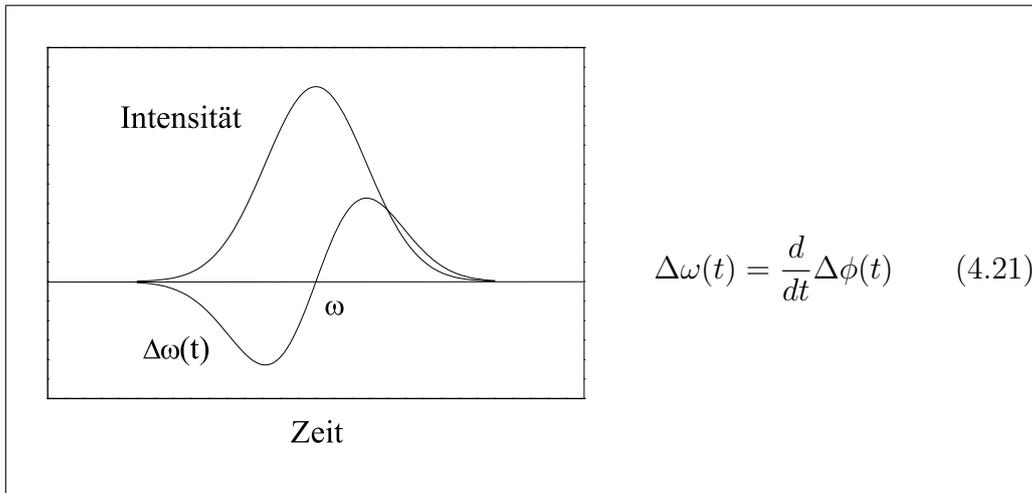


Abbildung 4.7: Frequenzverschiebung eines zeitlich gaußförmigen Pulses infolge der Selbstphasenmodulation in einem Kerrmedium

Gruppengeschwindigkeitsdispersion

Der Brechungsindex transparenter Medien ist aber auch wellenlängenabhängig, so daß die verschiedenen Frequenzen eines spektral breiten Pulses un-

terschiedlich schnell durch das Medium laufen und somit zu einer zeitlichen Verbreiterung des Pulses führen (*chirp*). Wie bei den meisten Materialien durchlaufen die blauen Frequenzanteile auch den Ti:Sa-Kristall langsamer als die roten – man spricht von normaler oder positiver Dispersion. Um die Phase ϕ eines solchen Pulses oder Wellenpakets während der Ausbreitung durch ein dispersives Medium mathematisch zu beschreiben, wird sie um eine Zentralfrequenz ω_0 entwickelt:

$$\phi(\omega) = \phi(\omega_0) + \left(\frac{\delta\phi}{\delta\omega}\right) \cdot \delta\omega + \left(\frac{\delta^2\phi}{\delta\omega^2}\right) \cdot \delta\omega^2 + \dots \quad (4.22)$$

Die zeitliche Verschiebung des Maximums der Einhüllenden wird durch den zweiten Term ausgedrückt. Den dritten Term nennt man Gruppengeschwindigkeitsdispersion (GVD). Er beschreibt die zeitliche Verlängerung des Pulses. Die GVD eines Pulses beim Passieren eines Mediums der Länge L kann somit explizit berechnet werden. Sie entspricht der zweifachen Differentiation der Phase nach der Frequenz [Fork87]:

$$\frac{d^2\phi}{d\omega^2} = \frac{L}{2\pi c^2} \cdot \lambda^3 \cdot \frac{d^2n}{d\lambda^2} \quad (4.23)$$

$$\text{mit} \quad \phi(\omega) = \omega \cdot n(\omega) \cdot \frac{L}{c} \quad (4.24)$$

Positive Dispersion erzeugt sog. positive GVD. Möchte man einen stabilen (also phasenstarken) Betrieb mit möglichst kurzen Pulsen erzielen, muß die GVD kompensiert werden. Dies geschieht durch Einbau eines Elements mit anomaler Dispersion bzw. negativer GVD in einen der Resonatorarme. Eine Prismenkombination kann für blaue und rote Anteile verschiedenen Laufwege erzeugen, so daß sich insgesamt ein negativer *Chirp* ergibt, obwohl die Prismen selber wie der Kristall normale Dispersion aufweisen [Bor85].

Die beiden Prismen werden wie der Kristall im Brewsterwinkel eingebaut, um Reflexionsverluste im Resonator zu minimieren. Dabei dient normalerweise eins der beiden Prismen, das entsprechend weit in den Strahlengang hineingeschoben werden kann, als Justierungselement, um die Pulslängen zu kontrollieren. Für die Gruppengeschwindigkeitsdispersion, die sich bei zweimaligem Durchgang durch die Prismenkombination ergibt – die Prismen werden wegen

der geometrischen Strahlaufweitung vor dem Endspiegel eingebaut, nicht vor dem Auskoppelspiegel (Abb. 4.8) – erhält man [Fork84, Martinez84, Born75]:

$$\frac{d^2\phi}{d\omega^2} = \frac{\lambda^3}{2\pi^2 c^2} \cdot \frac{d^2 P}{d\lambda^2} \quad \text{mit} \quad (4.25)$$

$$\frac{d^2 P}{d\lambda^2} = 4L \left\{ \left[\frac{d^2 n}{d\lambda^2} + \left(2n - \frac{1}{n^3} \right) \left(\frac{dn}{d\lambda} \right)^2 \right] \sin \beta - 2 \left(\frac{dn}{d\lambda} \right)^2 \cos \beta \right\} \quad (4.26)$$

$$\text{und} \quad \beta = 2 \cdot \frac{\delta n}{\delta \lambda} \cdot \Delta \lambda \quad (4.27)$$

Mit diesen Gleichungen läßt sich der für die Kompensation der im Kristall erzeugten positiven GVD notwendige Prismenabstand berechnen (Gl. 4.23).

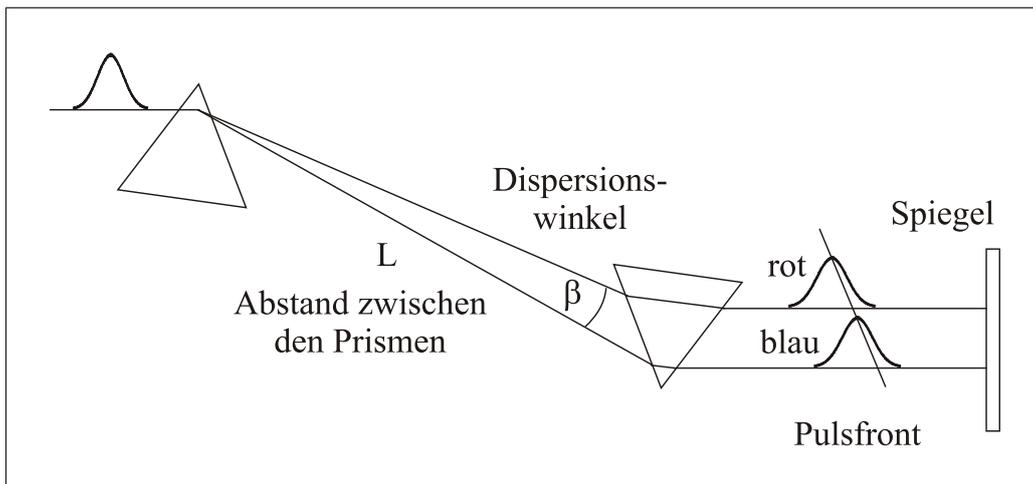


Abbildung 4.8: GVD-Kompensation mittels einer Prismenkombination

4.2 Summenfrequenzerzeugung

Die Summenfrequenzerzeugung (*Sum Frequency Generation*) ist ein nichtlinearer optischer Prozeß, der durch die Wechselwirkung eines intensiven elektromagnetischen Felds mit einem dielektrischen Material zustande kommt.

Dabei wird das dielektrische Medium zunächst polarisiert, da sich die Elektronen nach dem eingestrahnten Feld ausrichten. Durch mikroskopische Ladungsverschiebungen entstehen so induzierte Dipolmomente, die makroskopisch durch die Polarisation P des Mediums beschrieben werden können. Die Polarisation besteht aus einem linearen Anteil, der mit derselben Frequenz wie das elektrische Feld schwingt und von der linearen Suszeptibilität $\chi^{(1)}$ abhängt [Shen84]:

$$P(t) = \varepsilon_0 \cdot \chi^{(1)} \cdot E(t) \quad (4.28)$$

Die gesamte Polarisation kann durch eine Potenzreihenentwicklung in Abhängigkeit der elektrischen Feldstärke dargestellt werden, wobei $\chi^{(n)}$ die Suszeptibilitäten n -ter Ordnung sind, deren Größe von der Art und Symmetrie des Mediums bestimmt werden. (So werden z. B. die Suszeptibilitäten 2. Ordnung $\chi^{(2)}$ in isotropen Medien wie Gasen, Flüssigkeiten oder zentrosymmetrischen Kristallen gleich null). In der Regel tragen diese nichtlinearen Terme erst bei genügend hohen Feldstärken, also hohen Lichtintensitäten, wie sie in kurzen Pulsen auftreten, zur Gesamtpolarisation bei [Shen84]:

$$P(t) = \varepsilon_0 \cdot [\chi^{(1)} \cdot E(t) + \chi^{(2)} \cdot E^2(t) + \chi^{(3)} \cdot E^3(t) + \dots] \quad (4.29)$$

Der einfachste nichtlineare Prozeß ist die Frequenzverdopplung (**Second Harmonic Generation**), ein Spezialfall der Summenfrequenzerzeugung, bei dem die nichtlineare Polarisation 2. Ordnung mit der doppelten Frequenz $\omega_2 = 2\omega_1$ (2. Harmonische) erzeugt wird [Franken61]. Nach dem Energieerhaltungssatz entstehen dabei im Photonenbild ein Photon der doppelten Energie (ω_2) aus zwei Photonen mit der eingestrahnten (fundamentalen) Energie (ω_1).

Phasenanpassung

Der Impulserhaltungssatz kann über den frequenzabhängigen Brechungsindex als eine Phasenanpassungsbedingung formuliert werden:

$$k_2(2\omega) = 2k_1(\omega) \quad (4.30)$$

$$n(\omega) = n(2\omega) \quad (4.31)$$

$$\text{mit } k = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot n(\omega) = \omega \cdot \frac{n(\omega)}{c_0}$$

Diese Phasen Anpassung (*phase matching*) kann nur in doppelbrechenden Materialien erfolgen, in denen der Brechungsindex auch von der Polarisation der Strahlung und der Einfallrichtung abhängt [Zernike73]. Strahlt man zwei Felder unterschiedlicher Frequenz ein, können nach demselben Prinzip die Summen- bzw. die Differenzfrequenzen erzeugt werden, sobald die Phasen Anpassung gelingt. Es wird dabei zwischen *Typ-I*- und *Typ-II*-Phasen Anpassung unterschieden. In dieser Arbeit wurde ausschließlich *Typ-I*-Phasen Anpassung verwendet, bei der zwei Strahlen gleicher Polarisation gemischt werden bzw. nur der Anteil einer Polarisation verdoppelt wird und die sich im Vergleich zum *Typ-II* durch höhere Effizienz auszeichnet. Die dabei entstehende Summenfrequenz ist senkrecht zum eingestrahnten Feld polarisiert.

Doppelbrechende Kristalle, in denen man nur eine optische Achse definieren kann, in der der Brechungsindex einer Frequenz unabhängig von der Polarisation ist, nennt man *uniaxial*. Sie verhalten sich isotrop für die als *ordentlich* definierte Polarisation, d. h. der Brechungsindex ist vom Einfallswinkel zur optischen Achse unabhängig, aber anisotrop für die sog. *außerordentliche* Polarisation. Für sie ist der Brechungsindex $n_a(\theta)$ einer Wellenlänge eine Funktion des Winkels [Singh71]:

$$n_a(\theta) = \frac{n_a \cdot n_o}{\sqrt{n_o^2 \cdot \sin^2 \theta + n_a^2 \cos^2 \theta}} \quad (4.32)$$

Die Brechungsindizes werden normalerweise in Abhängigkeit der Wellenlänge experimentell ermittelt und in sog. Sellmeier-Polynomen in der Literatur angegeben (z. B. in [Kato86, Kato90, Chen89, Schmidt87, Ukachi92]). Mit ihnen läßt sich für den Fall $n_a(\omega, \theta) \leq n_o(\omega)$ (sog. *negativ uniaxiale* Kristalle) ein Phasen Anpassungswinkel mit $n_a(2\omega, \theta) = n_o(\omega)$ bestimmen [Singh71]:

$$\theta = \arcsin \sqrt{\frac{n_o(\omega)^{-2} - n_o(2\omega)^{-2}}{n_a(2\omega)^{-2} - n_o(2\omega)^{-2}}} \quad (4.33)$$

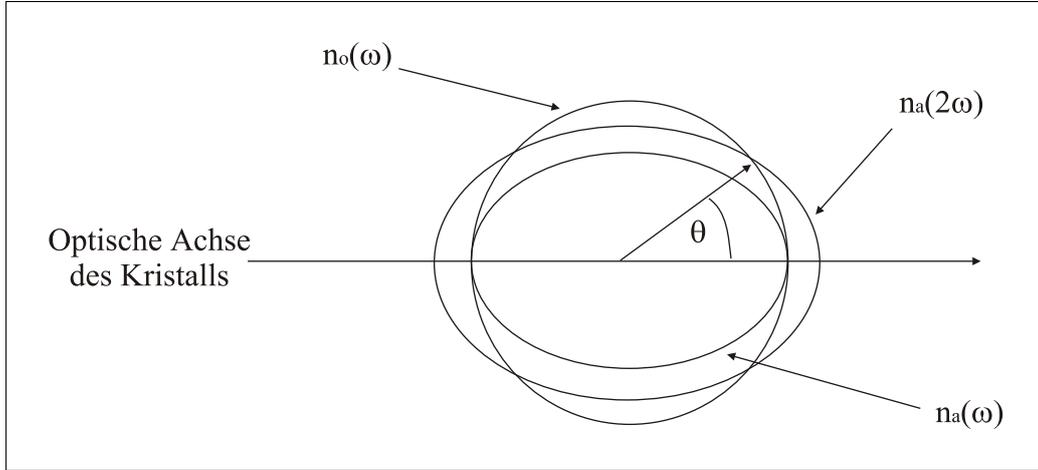


Abbildung 4.9: Phasenanpassungswinkel für *negativ uniaxiale* Kristalle

Abb. 4.9 verdeutlicht die verschiedenen Beträge der Brechungsindizes und den Phasenanpassungswinkel für den Fall der Frequenzverdopplung in einem *negativ uniaxialen* Kristall. Während $n_o(\omega)$ durch einen Kreis dargestellt wird, der Betrag also gleich bleibt, ändert sich $n_a(\omega, \theta)$ in Abhängigkeit des Winkels zwischen optischer Achse und bildet eine Ellipse.

Auch für die Summenfrequenzerzeugung kann der Phasenanpassungswinkel in solchen Kristallen berechnet werden [Dmitriev97, Lokai87]:

$$\theta = \arcsin \sqrt{\frac{\left(\frac{\omega_1 + \omega_2}{n_o(\omega_1) \cdot \omega_1 + n_o(\omega_2) \cdot \omega_2}\right)^2 - n_o(\omega_3)^{-2}}{n_a(\omega_3)^{-2} - n_o(\omega_3)^{-2}}} \quad (4.34)$$

Sind zwei optische Achsen vorhanden, handelt es sich um *biaxiale* Kristalle, in denen ebenfalls die Phasenanpassungsbedingungen erfüllt werden können. Hier werden drei Brechungsindizes n_x , n_y , und n_z und zwei Winkel ϕ und θ definiert. Ist einer der beiden Winkel gleich 0° oder 90° , wird die Ausbreitung entlang einer der Ebenen, die durch zwei der drei Achsen x , y und z aufgespannt werden, betrachtet, so daß dementsprechend ein ordentlicher bzw. außerordentlicher Brechungsindex erhalten wird [Velsko91]. So läßt sich z. B. für einen *negativ biaxialen* Kristall, d. h. $n_z > n_y > n_x$, mit einem konstanten

Winkel $\theta = 90^\circ$ einen Phasenanpassungswinkel ϕ für die Frequenzverdopplung *Typ-I* in der *XY*-Ebene berechnen [Dmitriev97, Lin90]:

$$\phi = \arcsin \left[\sqrt{\frac{n_y(2\omega)^2 - n_z(\omega)^2}{n_y(2\omega)^2 - n_x(2\omega)^2}} \cdot \frac{n_x(2\omega)}{n_z(\omega)} \right] \quad (4.35)$$

mit $n_o = n_z$

$$n_a(\phi) = n_y \cdot \sqrt{\frac{1 + \tan^2 \phi}{1 + \left(\frac{n_y}{n_x}\right)^2 \cdot \tan^2 \phi}} \quad (4.36)$$

Konversionseffizienz

Die Konversionseffizienz solcher Prozesse ist von der Länge des Kristalls, von der Intensität des eingestrahnten Felds (der eingestrahnten Felder) und vom Material selber abhängig [Singh71, Weimer98]. Im Fall der einfachen Verdopplung geht nicht nur die Kristalllänge, sondern auch die Intensität (I_ω) der Fundamentalen quadratisch ein. Deshalb eignen sich ultrakurze Pulse, die sehr hohe Spitzenintensitäten aufweisen, besonders gut für Frequenzkonversionen (vor allem für mehrere aufeinanderfolgende):

$$I_{2\omega} \sim I_\omega^2 \cdot \frac{d_{\text{eff}}^2}{n(2\omega) \cdot n(\omega)^2} \cdot L^2 \quad (4.37)$$

d_{eff} ist der *effektive nichtlineare Koeffizient*, der je nach Symmetriegruppe des Kristalls aus den Tensorelementen d_{ij} der Suszeptibilität 2. Ordnung $\chi^{(2)}$ berechnet wird [Dmitriev97, Singh71, Chen85, Chen89]. Für die in dieser Arbeit verwendeten nichtlinearen Kristalle Beta-Bariumborat (BBO) und Lithiumtriborat (LBO) lauten die Gleichungen zur Berechnung der *effektiven nichtlinearen Koeffizienten* wie folgt:

$$d_{\text{eff}}^{BBO}(\omega) = d_{31} \cdot \sin \theta(\omega) + d_{11} \cdot \cos \theta(\omega) \quad (4.38)$$

$$d_{\text{eff}}^{LBO}(\omega) = d_{32} \cdot \cos \phi(\omega) \quad (4.39)$$

Als Maß für die Effizienz eines nichtlinearen Materials wird die sog. FOM (*Figure Of Merite*), in die die nichtlinearen Eigenschaften des doppelbrechenden Mediums eingehen, herangezogen:

$$\text{FOM} = \frac{d_{\text{eff}}^2}{n(2\omega) \cdot n(\omega)^2} \quad (4.40)$$

Pulsverlängerung

Große Kristalllängen führen jedoch nicht nur zu mehr Effizienz, sondern auch zu einer Verlängerung des erzeugten Pulses (relativ zum fundamentalen), die im Gegensatz zur Gruppengeschwindigkeitsdispersion nicht mehr durch eine Prismenkombination kompensiert werden kann. Sie kommt durch den sog. Gruppengeschwindigkeitsversatz (*Group Velocity Mismatch*) $\Delta\nu_g$ der Pulse zustande. Werden die Pulse als Wellenpakete betrachtet, die durch den Kristall wandern, kann der Wellenvektor als eine Reihenentwicklung um eine Zentralfrequenz ω_0 repräsentiert werden [Tomov82, Kahlow88]:

$$k(\omega) = k(\omega_0) + \left(\frac{\delta k}{\delta \omega}\right) \cdot \delta \omega + \left(\frac{\delta^2 k}{\delta \omega^2}\right) \cdot \delta \omega^2 + \dots \quad (4.41)$$

Diese Gleichung entspricht Gl. 4.22. Der zweite Term gibt die inverse Gruppengeschwindigkeit ν_g^{-1} wieder, der dritte die Änderung der Einhüllenden des Wellenpakets während der Ausbreitung:

$$\Delta\nu_g = \left[\frac{1}{\nu_g(\lambda)} - \frac{1}{\nu_g(2\lambda)} \right]^{-1} \quad (4.42)$$

$$\text{mit} \quad \nu_g(\lambda) = c \cdot \left[n(\lambda) - \lambda \cdot \left(\frac{\delta n}{\delta \lambda} \right) \right]^{-1} \quad (4.43)$$

Gebräuchlicher ist in der Literatur allerdings $\Delta\nu_g^{-1}$, der inverse Gruppengeschwindigkeitsversatz, mit dem sich die Separation der beiden Pulse pro Kristalllänge abschätzen läßt (z. B. in fs/mm).

Besonders bei Experimenten, bei denen die Zeitauflösung vor allem durch die Pulslängen bestimmt wird, wirkt sich eine solche Verlängerung störend aus. Bei sukzessiver Frequenzkonversion, also bei einer Verdopplung (1+1) und anschließender Summenfrequenzmischung aus Fundamentaler und 2. Harmonischer (1+2) wirkt sich diese Pulsverlängerung ebenfalls nachteilig aus. Da nur der Anteil des längeren Pulses zur Summenfrequenzerzeugung beiträgt, der mit dem kürzeren im nichtlinearen Medium zeitlich überlagert wird, ist es wünschenswert, den zu erzeugenden Puls nicht unnötig zu verlängern. Dies würde eine spektrale Ausdünnung des Fundamentalpulses und damit wiederum geringere Intensität für die darauffolgende Konversion zur Folge haben.

Um die Verlängerung des erzeugten Pulses relativ zum fundamentalen abschätzen zu können, wird eine sog. *kritische* Kristalllänge L_c definiert, für die eine Pulsverlängerung um den Faktor 2 zu erwarten ist [Tomov82, Kahlow88]:

$$L_c = \tau_\omega \cdot \Delta\nu_g \quad (4.44)$$

$$\tau_{2\omega} = \tau_\omega \cdot \left(1 + \frac{L}{L_c}\right) \quad (4.45)$$

Soll eine Verlängerung unter allen Umständen vermieden werden, wird für gewöhnlich die Kristalllänge 2–3 mal kürzer als L_c gewählt. Dies wirkt sich allerdings negativ auf die Konversioneffizienz aus.

Da in diesem Experiment die Zeitauflösung wie in Kap. 3.1 beschrieben von der Strahlbreite am Beobachtungsort abhängt, konnten längere Kristalle eingesetzt werden. Hierfür wurden im Rahmen dieser Arbeit mit einem in *Mathematica* geschriebenen Programm Berechnungen zur Pulsverlängerung und der zu erwartenden Konversioneffizienzen aufeinanderfolgender Frequenzkonversionen für verschiedene Kristalle durchgeführt, um möglichst effizient die 3. und 4. Harmonische der Ti:Sa-Fundamentalen erzeugen zu können [Mathematica99].

Abb. 4.10 zeigt ausgehend von einem 100 fs-Puls bei 800 nm die Pulsverlängerung und die entsprechende Effizienz der Verdopplung in Abhängigkeit der Kristalllänge für zwei verschiedene Materialien. Für BBO, einen *negativ uniaxialen* Kristall, ergibt sich eine FOM, die größer ist als die von LBO, ein *negativ biaxialer* Kristall. Während BBO also eine hohe „Nichtlinearität“

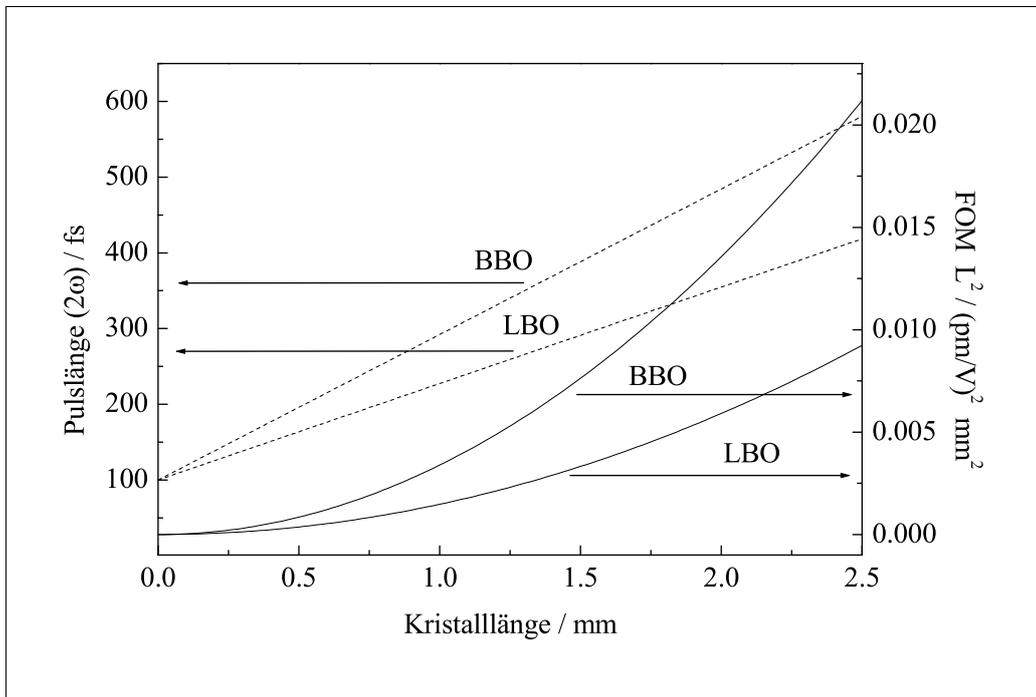


Abbildung 4.10: Pulslänge des entstehenden Pulses (2ω) und Effizienz ($FOM \cdot L^2$) der SHG in BBO und LBO in Abhängigkeit der Kristalllänge (Erläuterungen im Text)

aufweist, verursacht LBO eine kleinere GVM, so daß bei Verwendung dieses Materials längere Kristalle zum Einsatz kommen können, ohne die Pulse wesentlich zu verlängern.

Bei der Wahl des Materials spielt außerdem noch der sog. *Walk-Off*-Winkel eine Rolle. Er ist das Resultat der Doppelbrechung Δn des nichtlinearen Kristalls und führt zu einer Abweichung des *außerordentlichen* Strahls von der Strahlachse, so daß sich mit zunehmender Kristalllänge das Strahlprofil des generierten Strahls verschlechtert. Deshalb ist z. B. Lithiumiodat, das zwar einen größeren *effektiven nichtlinearen Koeffizienten* besitzt als BBO und LBO, aber auch einen größeren *Walk-Off*-Winkel α , weniger für die erste mehrerer aufeinanderfolgender Frequenzkonversionen geeignet. Für LBO ist dieser unerwünschte Effekt deutlich kleiner als für BBO (Tab. 4.1) [Nebel91, Skripko91].

	LBO	BBO	LiIO ₃
Transparenzbereich (nm)	160–2600	190–3300	300–5400
Δn	0,026	0,116	0,143
α (deg)	1	3,89	4,99
d_{eff} (pm/V)	0,861	1,365	2,392

Tabelle 4.1: Transparenz, Doppelbrechung, *Walk-Off*-Winkel und *effektive nichtlineare Koeffizienten* für LBO-, BBO- und LiIO₃-Kristalle

4.3 Experimenteller Aufbau

4.3.1 Laser und Frequenzkonversion

Vorarbeiten

Das erste Ti:Saphir-Lasersystem, das schon von M. Götz und J. Scholz aufgebaut wurde [Götz95, Scholz95], bestand aus einem Ar⁺-Laser (Lexel 3500) als Pumplichtquelle und einem Ti:Saphir-Laser (Lexel 480), mit dem sowohl Picosekundenpulse (1–3 ps) als auch Femtosekundenpulse (80–120 fs) erzeugt werden konnten. Die Repetitionsrate lag bei 100 MHz und die Wellenlänge war unter Verwendung von zwei Spiegelsätzen über eine drehbare Prismenkombination in einem der Resonatorarme im Bereich von 720–900 nm durchstimmbare. Mit einer Pumpleistung von 7–8 W ergab sich in diesem Wellenlängenbereich eine Ausgangsleistung des Ti:Saphir-Lasers zwischen 300 mW und 1,0 W. Zur Erzeugung der 3. Harmonischen wurden zwei 3 mm lange Kristalle eingesetzt, mit denen die Frequenzkonversion sowohl mit Picosekunden- als auch mit Femtosekundenpulsen getestet werden konnten. Für die Frequenzverdopplung wurde ein LBO-Kristall gewählt, da er bei dieser Kristalllänge die bessere Strahlqualität ermöglicht (*Walk-Off*-Effekt). Für die darauffolgende Summenfrequenzmischung (2+1) wurde ein BBO-Kristall verwendet, da in LBO für diese Wellenlängenkombination keine Phasenanpassung mehr möglich ist.

Als Resultat dieser Arbeiten zeigte sich, daß bedingt durch die hohen Spitzenintensitäten die Frequenzverdreifachung mit Femtosekundenpulsen effektiver als mit Picosekundenpulsen ist. So konnte ausgehend von Wellenlängen im Bereich von 720–810 nm (1. Spiegelsatz) abstimmbares UV-Licht von 240–270 nm mit einer Leistung im mW-Bereich erzeugt werden. Qualität und Intensität des Strahls reichten jedoch nicht aus, um bei einer weiteren Frequenzmischung (3+1) die 4. Harmonische zu erzeugen.

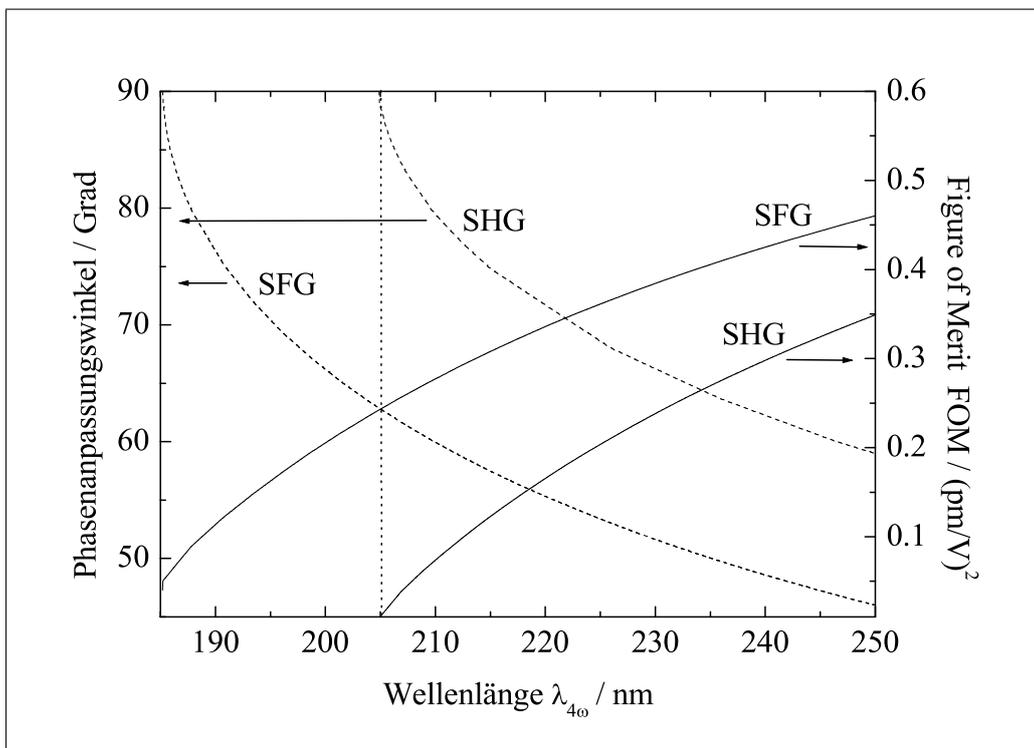


Abbildung 4.11: Phasenabstimmungswinkel und *Figure of Merit* (FOM) für Frequenzverdopplung (SHG) und Summenfrequenzmischung (SFG) – markiert ist ebenfalls die Grenze für eine Phasenabstimmung der Frequenzverdopplung

Ausgehend von einer einzigen Fundamentalwellenlänge kann mit BBO so über sukzessive Verdopplung, Verdreifachung und Vervierfachung Strahlung bis zu 185 nm erzeugt werden. Eine weitere Verdopplung der 2. Harmonischen (also 2+2) ist, wie in Abb. 4.11 zu erkennen, weniger effizient und

aufgrund des Phasenanpassungswinkels in BBO nur bis zu einer Wellenlänge von 205 nm möglich [Nebel92]. Da die Effizienz zu kleinen Wellenlängen hin stark abfällt, ist eine effektive Konversion erst bei einer Fundamentalwellenlänge deutlich oberhalb von 820 nm zu erwarten, bei der das beschriebene Lasersystem aber nicht mehr genügend Ausgangsleistung für aufeinanderfolgende Konversionen lieferte.

Lasersystem I

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Ti:Saphir-Laser deshalb zunächst mit einem stärkeren Ar⁺-Laser (Coherent Innova 200) gepumpt. Um stabiles *Mode Locking* bei höheren Pumpleistungen zu erhalten, war es nötig, den Auskoppelspiegel auszutauschen (von ursprünglich 5% auf 12% Transmission) und die Geometrie der Faltspiegel weiter wie in Kap. 4.1.2 beschrieben zu verändern, da der *cw*-Modus stärker unterdrückt werden muß als in Systemen mit weniger Pumpleistung. Da dies aufgrund der Bauweise des kommerziellen Ti:Saphir-Lasers – es fehlten die entsprechenden Vorrichtungen an den Faltspiegeln – nicht möglich war, wurde ein Ti:Saphir-Laser mit allen zur Justierung notwendigen Freiheitsgraden gebaut (Abb. 4.12).

Dafür wurden der Kristall und die Prismen des Lixel-Systems sowie ein neuer Spiegelsatz, der um 800 nm zentriert war, verwendet. Für den Entwurf des Resonators wurden die in Kap. 4.1.1 vorgestellten Rechnungen zur Stabilität durchgeführt. Die Parameter für einen stabilen *cw*-Modus des Resonators sind in Tab. 4.2 aufgelistet.

Dieser Laser lieferte bei einer Pumpleistung von 12 W stabile Pulse mit einer Leistung bis zu 2,0 W und Pulslängen von ca. 100 fs. Die Stabilität des gepulsten Modus und die Länge der Pulse wurden dabei über eine Autokorrelation während der Justierung kontrolliert. Dazu wurde ein Teil des Laserstrahls in die Autokorrelationseinheit eingekoppelt (Abb. 4.12). Gemessen wird dabei die Autokorrelationsfunktion, die das Zeitintegral über das Produkt eines

Signals $I(t)$ und eines daraus hervorgehenden, um τ verschobenes Signals $I(t + \tau)$ ist [Demtröder93]:

$$G(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} I(t) \cdot I(t + \tau) dt \quad (4.46)$$

Der experimentelle Aufbau gleicht einem Michelson-Interferometer, in dem der Strahl geteilt und der eine Puls über einen Schwinger zeitlich verzögert wird. Die Multiplikation erfolgt dabei über die Erzeugung der Summenfrequenz bei der Überlagerung der beiden Pulse in einem nichtlinearen Kristall (0,1 mm BBO). Für die Integration sorgt die relativ zu den Pulsbreiten langsame Anstiegszeit im ns-Bereich des als Detektor verwendeten Photomultipliers (Hamamatsu 1P28). Die Intensität der 2. Harmonischen ist dem Quadrat der einfallenden Intensitäten proportional:

$$I_{2\omega} \propto [I(t) + I(t + \tau)]^2 \quad (4.47)$$

Da bei dieser Messung die Phaseninformation verlorengeht, ist es nicht möglich, die Pulsform zu bestimmen. Um aus der Halbwertsbreite (**Full Width at Half Maximum**) der Autokorrelationsfunktion τ_{AKF} auf die Halbwertsbreite

Parameter	Längen/Winkel
Kristalllänge	20 mm
Fokuslänge Faltspiegel	75 mm
Fokuslänge Pumplinse	100 mm
Kompensationswinkel 2ϑ	25°
Faltspiegelabstand $d1$	72 mm
Faltspiegelabstand $d2$	74 mm
Resonatorarmlänge $D1$	30 cm
Resonatorarmlänge $D2$	100 cm
Prismenseparation	50 cm
Strecke innerhalb der Prismen (SF10)	~ 10 mm

Tabelle 4.2: Parameter des Ti:Saphir-Resonators (vgl. Abb. 4.12)

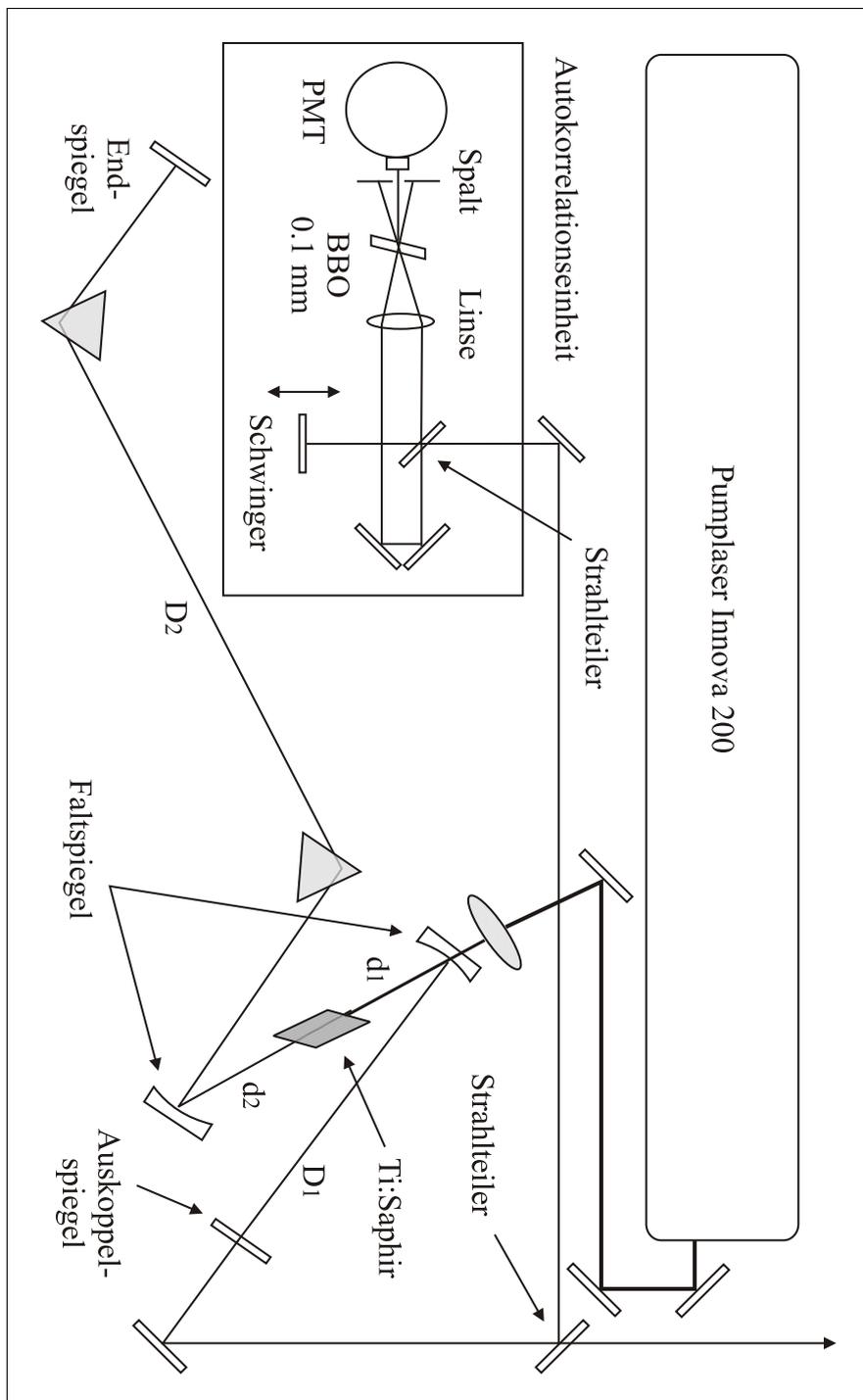


Abbildung 4.12: Ti:Saphir-Resonator und Autokorrelation

der Pulse τ_P schließen zu können, muß eine bestimmte Pulsform angenommen werden. Unter der Annahme von gaußförmigen Pulsprofilen errechnet sich die Pulsbreite nach [Sala80]:

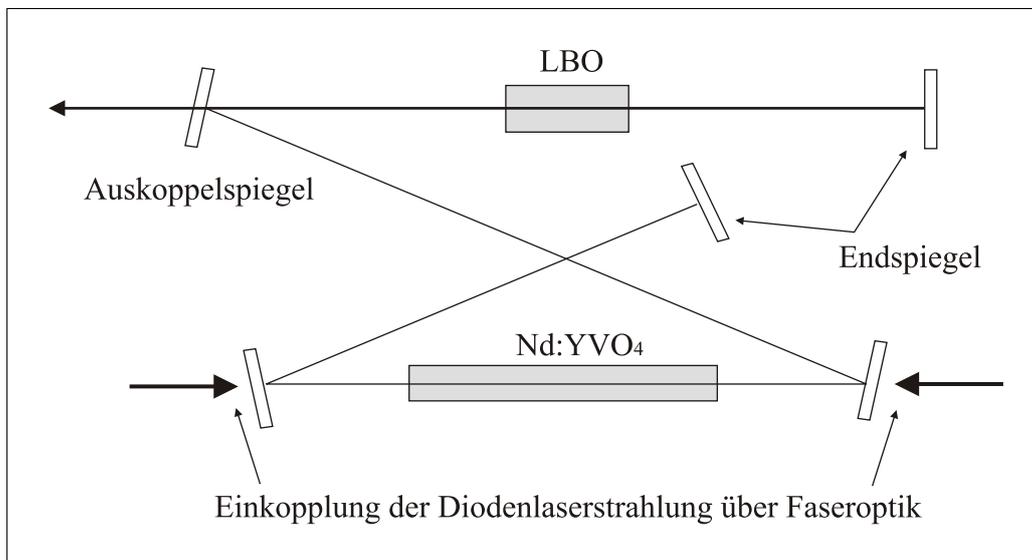
$$\tau_P = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \tau_{AKF} \quad (4.48)$$

Zur Frequenzverdopplung wurden zwei verschiedene Kristalle, nämlich ein 1 mm langer BBO- und ein 2 mm langer LBO-Kristall, nach den Berechnungen aus Kap. 4.2 eingesetzt, zur Frequenzverdreifachung ein weiterer 1 mm langer BBO-Kristall (jeweils mit entsprechenden Schnittwinkeln zur Phasenanpassung). Trotz der hohen Ausgangsleistung konnte bei 800 nm mit beiden Verdopplerkristallen die 2. Harmonische nur mit einer Leistung von lediglich um die 300 mW erzeugt werden, die Leistung der 3. Harmonischen betrug sogar nur wenige mW. Die geringen Konversionseffizienzen waren dabei auf die schlechte Strahlqualität des Ti:Saphir-Lasers zurückzuführen. Zum einen konnte stabiles *Mode Locking* bei diesen hohen Pumpleistungen nur in höheren Moden, nicht in TEM₀₀, erreicht werden. Zum anderen war das Strahlprofil, das direkt von der Qualität der Mode des Ar⁺-Pumplasers abhängt, inhomogen.

Lasersystem II

Da auch mit diesem Lasersystem keine 4. Harmonische erzeugt werden konnte, wurde ein neues Lasersystem, bestehend aus einem Nd:YVO₄-Festkörperlaser (Spectra Physics Millennia X) und einem Ti:Saphir-Laser (Spectra Physics Tsunami) aufgebaut.

Der Nd:YVO₄-Kristall des Festkörperlasers wird von Diodenlasern, die über Lichtleiter in den Resonator eingekoppelt werden, exakt auf einer Absorptionslinie des Nd³⁺-Kations im Yttriumvanadatgitter (bei ca. 820 nm) gepumpt. Die emittierte Laserstrahlung von 1064 nm (ca. 20 W bei max. Diodenlaserleistung) wird *intracavity* in einem LBO-Kristall verdoppelt, so daß bei 532 nm Leistungen von bis zu ca. 10 W ausgekoppelt werden können (~ 50 % Konversionseffizienz). Die Vorteile eines Festkörperlasers gegenüber einem Gaslaser wie dem Ar⁺-Laser als Pumplichtquelle für einen anderen

Abbildung 4.13: Aufbau des Nd:YVO₄-Pumplasers

Laser sind vor allem seine größere Stabilität bezüglich der Leistung und der Strahlage (sog. *Pointing Stability*) sowie die bessere (homogenere) Modenstruktur. Beides ist auf den Festkörper als Lasermedium zurückzuführen, der u. a. einen kleineren und damit besser kühlbaren und stabileren Resonator ermöglicht, der optisch gepumpt werden kann (Abb. 4.13).

Als Besonderheit des Ti:Saphir-Lasers ist vor allem eine Kombination aus vier Prismen zur Kompensation der GVD zu nennen (Abb. 4.14). Dadurch ist der Strahl am Ende des Resonatorarms mit der Prismenstrecke wieder in der TEM₀₀-Mode und wird dort ausgekoppelt. Zur Kontrolle der Pulslängen werden in diesem Aufbau entsprechend auch beide mittleren Prismen simultan verschoben. Eine Spaltblende zwischen diesen beiden Prismen dient zur Wellenlängenselektion. Auf diese Weise müssen weder weitere optische Komponenten wie z. B. *Birefringent*-Filter in den Resonator eingebaut noch optische Komponenten des Resonators bewegt werden.

Dieses Lasersystem liefert bandbreitenbegrenzte Pulse von ca. 80 fs und einer Repetitionsrate von 82 MHz. Abb. 4.15 zeigt den erreichbaren Wellenlängenbereich mit den jeweiligen Ausgangsleistungen und den spektralen Bandbreiten (Halbwertsbreiten) der Pulse. Die Wellenlänge, die Pulsbreiten und die

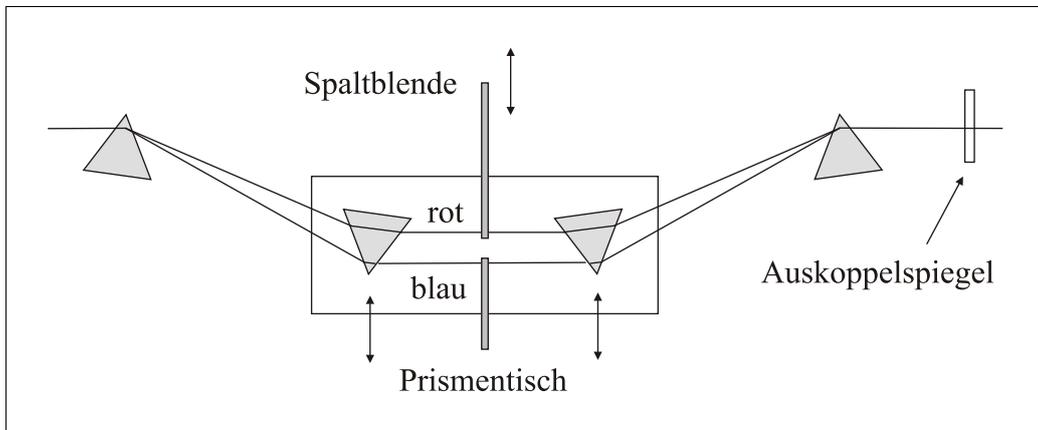


Abbildung 4.14: GVD-Kompensation mit vier Prismen

Stabilität des *Mode Locking* wurde während der Justierung mit einem schnellen Spektrometer (Rees RE 201), in das ein Teil des Laserstrahls eingekop-

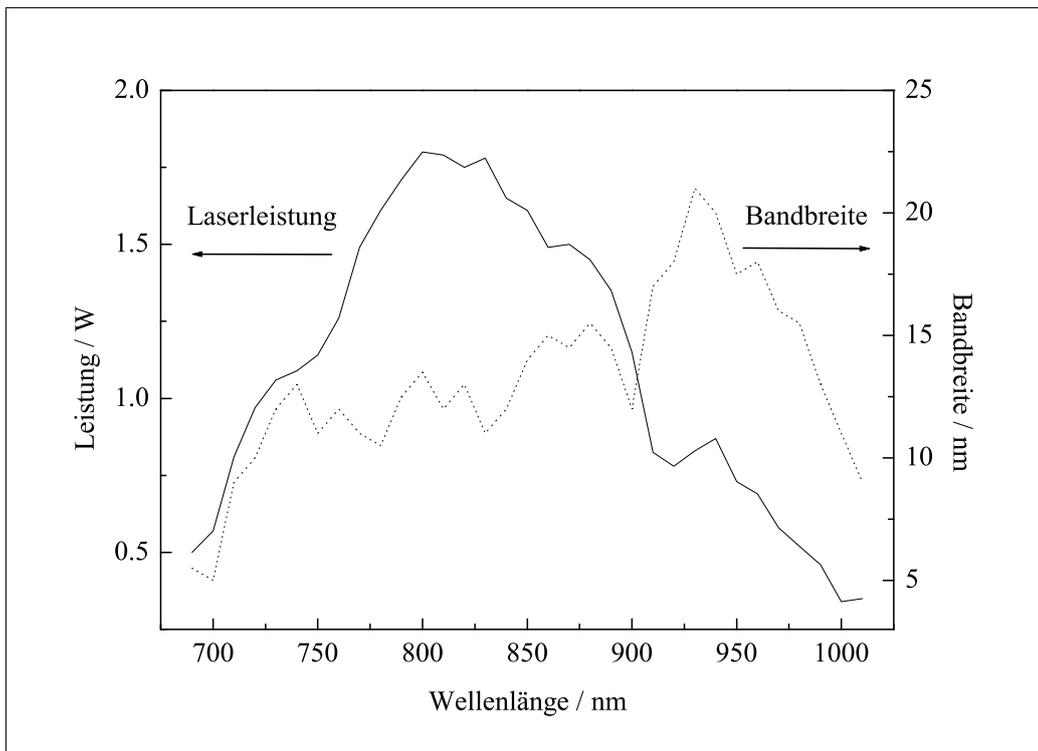


Abbildung 4.15: Gemessene Leistungen und Bandbreiten des Ti:-Saphir-Lasers in gepulstem Betrieb bei 8–10 W Pumpleistung

pelt wurde, kontrolliert (Abb. 4.16). Eventuelle Instabilitäten, also spektral schmalbandige *cw*-Moden, wurden so in den Spektren als scharfe Peaks, die aus dem gaußförmigen, spektral breiten Profil herausragten, sofort sichtbar (sog. „*cw*-Durchbrüche“).

Die experimentelle Realisierung der Erzeugung der 2., 3. und 4. Harmonischen (*Second*, *Third* bzw. *Fourth Harmonic Generation*) und die Anordnung des Lasersystems ist in Abb. 4.16 dargestellt. Um auch bei der Verdreifachung *Typ-I*-Anpassung und damit bestmögliche Effizienz zu gewährleisten, wurde die Polarisation der Fundamentalen mit einem $\lambda/2$ -Verzögerungsplättchen aus MgF_2 um 90° gedreht. Die zweite Linse hinter dem Verdopplungskristall diente zur Anpassung des Strahlprofils (*Mode Matching*) im Verdreifachungskristall und war ein sehr wichtiges Justierungselement zur Optimierung der Konversion (Linse „L“ in Abb. 4.16).

Es zeigte sich, daß der 2 mm lange LBO-Kristall und die Verwendung von Linsen mit 50 mm Brennweite die besten Ergebnisse bzgl. der 3. bzw. 4. Harmonischen brachten. Für die Erzeugung der 4. Harmonischen wurde ein 0,5 mm langer BBO-Kristall eingesetzt. Auf diese Weise wurden mit einer Fundamentalwellenlänge von 860 nm (~ 1.25 W) um die 500 mW bei 430 nm (2ω), bis zu 125 mW bei ~ 283 nm (3ω) und bis zu 30 mW bei 215 nm (4ω) erzeugt. Die hohen Effizienzen dieser Prozesse – ca. 40 % für die Verdopplung, bis zu 30 % für die Verdreifachung und bis zu 6 % für die Vervielfachung (vgl. Gl. 4.49–4.51) – sind dabei auf die hervorragende Strahlqualität des mit einem Festkörperlaser gepumpten Ti:Saphir-Lasers zurückzuführen.

$$\eta_{2\omega} = P_{2\omega}/P_\omega \quad (4.49)$$

$$\eta_{3\omega} = P_{3\omega}/\sqrt{P_{2\omega} \cdot P_\omega} \quad (4.50)$$

$$\eta_{4\omega} = P_{4\omega}/P_{2\omega} \quad (4.51)$$

Die Linse hinter dem zweiten Kristall wurde zur Anpassung des Strahlprofils für die verschiedenen erforderlichen Weglängen genutzt. Für lange Wege bis zum Detektor (bei mehrfachen Durchgängen) wurde eine 250 mm-Linse eingesetzt, für kürzere Wege (also Einfachdurchgänge) erwies sich eine 100 mm Linse als vorteilhafter. Auf diese Weise mußten keine weiteren Optiken zur Strahlformung in den Strahlengang eingebracht werden.

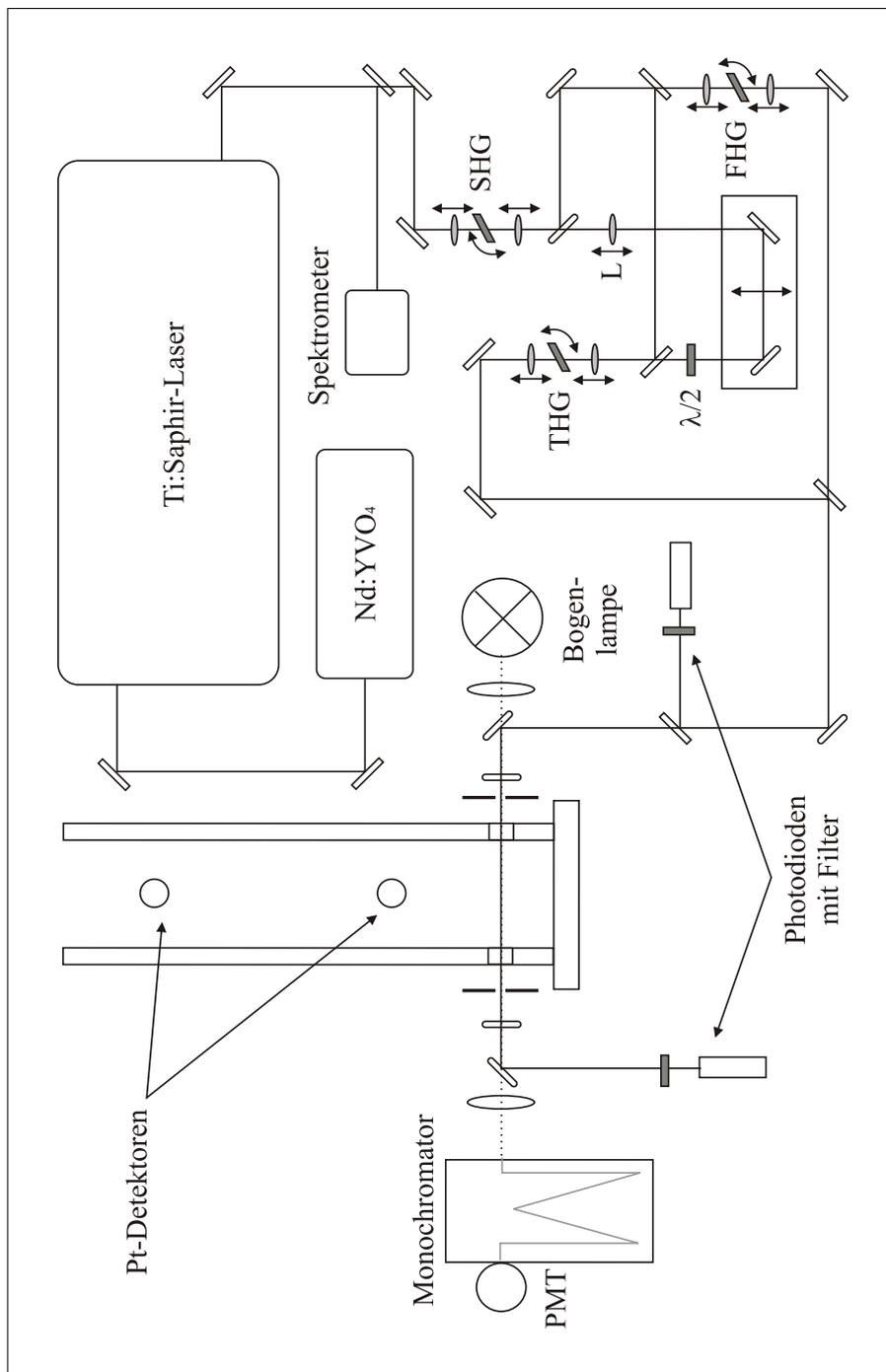


Abbildung 4.16: Aufbau der Frequenzkonversionen und Anordnung am Detektionstisch unter dem Rohrende

4.3.2 Detektion und Referenzbildung

Vorarbeiten

Trotz schlechter Strahlqualität konnte in den Arbeiten von M. Götz und J. Scholz für die frequenzverdreifachte Strahlung des ersten Ti:Saphir-Lasers mit Hilfe einer Kombination aus Zylinderlinsen und Teleskop ein Strahlengang mit drei Durchgängen durch das Stoßrohr realisiert werden [Götz95, Scholz95]. Dabei wurden zum ersten Mal die in Kap. 3.1 beschriebenen Störungen an den Kanten der plan geschliffenen Fenster festgestellt. Detektiert wurde mittels eines einfachen Zweistrahlverfahrens, also mit einem Aufbau bestehend aus Strahlteiler und zwei verstärkten Photodioden als Detektoren (I_{Probe} und I_{Referenz}).

Als Testsystem für die neuartige Detektion mit einem gepulsten Laser diente der thermische Zerfall von N_2O , der bei 248 nm über das Konzentrations-Zeit-Profil von N_2O beobachtet wurde. Beim Vergleich mit Ergebnissen früherer Stoßwellenuntersuchungen ergab sich gute Übereinstimmung und somit die Zuverlässigkeit dieser Detektionstechnik.

Auch die Referenzbildung wurde näher untersucht. Das Verhältnis von maximaler Intensitätsabweichung zur mittleren Intensität ($\Delta I/I$) des Differenzsignals wurde gegenüber einem einzelnen Analysestrahl um einen Faktor 10 besser. Der Einsatz dieser Technik im Stoßwellenexperiment blieb allerdings mit Störungen behaftet, die nicht eliminiert werden konnten und auf mechanische Schwingungen des Rohres bzw. deren Kopplung mit dem optischen Aufbau zurückgeführt wurden. Im Vergleich zu Messungen nach der „klassischen“ Methode (Lampe und Monochromator) konnte deshalb zwar eine Verbesserung um einen Faktor 10 vor der einfallenden Stoßwelle, aber nur um einen Faktor 2–3 hinter der reflektierten Stoßwelle festgestellt werden.

Störungen bei der Signalaufnahme

Um mechanische Störungen auszuschließen und bestmögliche Referenzbildung zu garantieren, wurden in dieser Arbeit das Lasersystem und die De-

tektion auf einem einzigen optischen Tisch, der nicht auf den schwimmenden Estrich, sondern direkt auf den Betonträger des Gebäudes gestellt wurde, am Ende des Stoßwellenrohrs installiert. Die Strahlqualität der 4. Harmonischen bei 215 nm ließ bei Einbau der neuen Fenster mit 14 mm Durchmesser (Kap. 3.3) Mehrfachdurchgänge mit bis zu 15 Durchgängen zu. Stoßwellenexperimente mit einer solchen Anordnung zeigten jedoch erhebliche Störungen, die Messungen unmöglich machten und eine systematische Untersuchung der Ursachen dieser Störungen erforderten. Ein solches gestörtes Signal ist in Abb. 4.17 zu sehen.

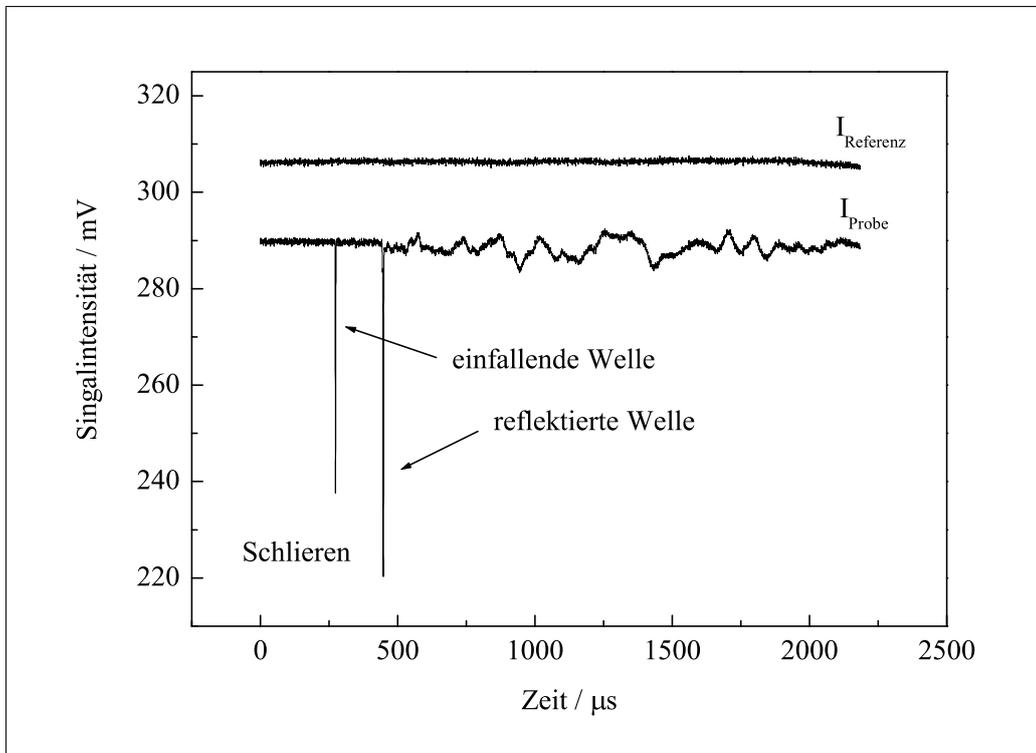


Abbildung 4.17: Störungen der Signalaufnahme, die auf die Strahlbewegungen hinter der reflektierten Stoßwelle zurückzuführen sind

Ein erster Test zeigte, daß diese Störungen nicht durch mechanische Schwingungen des Stoßrohres verursacht werden. Dazu wurde der Laserstrahl nicht durch das Rohr, sondern durch ein Stoßwellenfenster, das an der Endplatte des Rohres befestigt war, geführt. Das Signal dieser Versuchsanordnung

war störungsfrei, so daß die dafür verantwortlichen Ursachen im Rohrinne während des Stoßwellenexperiments entstehen müssen. In weiteren Testreihen stellte sich heraus, daß sich sogar mehrere störende Effekte überlagern:

Einerseits führen die Dichtefluktuationen im Rohrinne an den Rohrwänden bzw. Fenstern zu so großen Strahlbewegungen (vgl. Kap. 3.5), daß der Strahl nach dem Mehrfachdurchgang entweder am Fensterrand oder an der Spiegelkante abgeschnitten wird, was zur Abnahme der Signalintensität führt. Außerdem können zusätzlich Reflexe von den Fensteroberflächen, die bei der Justierung nicht über die Spiegelkante reichen, bei solchen Bewegungen auf die Detektoroberfläche gelangen und somit Signalzunahmen verursachen. Erwartungsgemäß nimmt dieser Effekt mit abnehmender Anzahl der Durchgänge ab, so daß einzelne fehlerfreie Messungen mit einem Fünffachdurchgang möglich sind. Für die tägliche Meßroutine mit garantiert störungsfreien Signalen eignet sich allerdings nur ein Dreifachdurchgang (Abb. 4.18).

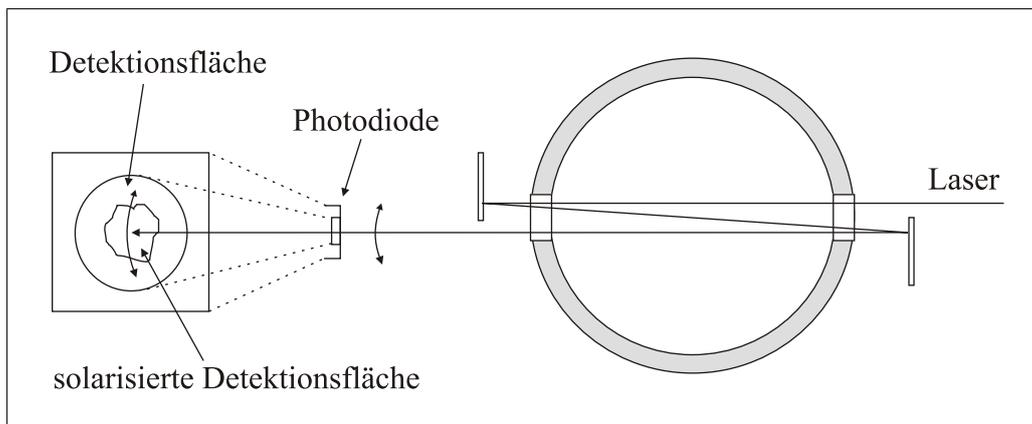


Abbildung 4.18: Detektionsanordnung mit Dreifachdurchgang und Photodiode mit solarisierter Detektionsfläche

Die zweite Quelle der Störungen sind die Photodioden, die als Detektoren verwendet werden. Die hohen Spitzenintensitäten der Femtosekundenpulse zerstören die Halbleiterphotodioden aus Silizium. Dieser Effekt ist als *Solarisation* bekannt und führt zur Abnahme der Sensitivität der Dioden und damit des Signals. Dieser Vorgang, den man auch als „Verbrennen“ oder „Ausbleichen“ der Dioden bezeichnen könnte, setzt schon bei der Justierung

des Strahlengangs auf das Zentrum der Detektoroberfläche ein, so daß sich auch minimale Strahlbewegungen, die während des Experiments nicht auszuschließen sind, im Signal bemerkbar machen (Abb. 4.18).

Obwohl der Strahl die sensitive Oberfläche der Photodiode nicht verläßt, kommt es zu Signalschwankungen, die von den oben beschriebenen Störungen nicht zu unterscheiden sind, wenn er über mehr bzw. weniger *solarisierte* Stellen wandert. Da der Effekt nicht nur bei besonders dünn gefertigten und deshalb für den UV-Bereich sehr empfindlichen Siliziumphotodioden auftritt (getestet wurden verschiedene PIN-Dioden von Hamamatsu S1722-02 und S3590-08 und von Silicon Sensor SSO-BL S-33-2 und Q-20-2), sondern auch bei solchen, die nur für den sichtbaren Bereich vorgesehen sind (Centronic OSD 15-0), wurde der Strahl mit Filtern soweit abgeschwächt, daß keine merkliche Schädigung der Dioden mehr auftrat (Schott WG 225).

Die damit verbundene Abnahme des Signal wurde nicht ganz durch eine höhere Verstärkung ausgeglichen werden, da die hier eingesetzte (einfache) elektronische Verstärkung auch zu einer geringeren Zeitauflösung führt. Da der Strahl einen Durchmesser von etwa 1 mm – entsprechend einer Zeitauflösung von $\sim 1-2 \mu\text{s}$ – besaß, wurde die Verstärkung nur soweit erhöht, bis die Schaltung eine Anstiegszeit von $\sim 2 \mu\text{s}$ erreichte und so die Zeitauflösung der gesamten Detektion $4 \mu\text{s}$ nicht überstieg.

Störungen bei der Referenzbildung

Da das H_2O_2 -Argon-Testgasgemisch wegen der Zersetzungstendenz mit Hilfe eines Sättigers erzeugt wurde und dementsprechend die Konzentration optisch über die Absorption von H_2O_2 bestimmt werden mußte, war die Qualität der Referenzbildung besonders wichtig. Obwohl eventuelle Intensitätsschwankungen des Lasers durch aufeinanderfolgende Verdopplungen, in die die Intensität des Ausgangsstrahls quadratisch eingeht, entsprechend vergrößert werden, war das Lasersignal bei 215 nm sehr stabil. Es zeigte sich, daß das Rauschen des aufgebauten Lasersystem dem elektronischen Rauschen der Detektorverstärkungen (ohne Lichtstrahl gemessen) entsprach und eine

Referenzbildung auf der Zeitskala des Experiments keine Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses mehr erbrachte.

Auf einer Sekunden-Zeitskala allerdings waren erhebliche Schwankungen der beiden Signale gegeneinander bzw. des Analysestrahls gegen den Referenzstrahl festzustellen. Ursache hierfür ist die Tatsache, daß der Laserstrahl gegenüber Verunreinigungen, Staub und Kratzern auf Optiken sehr empfindlich ist, selbst wenn z. B. die Kratzer für das menschliche Auge nicht mehr auflösen sind. Auch ein Laser stellt keine ideale Punktlichtquelle dar, so daß ab dem Strahlteiler keine exakt identische Abbildung des Strahls auf zwei Detektoren mehr möglich ist. Da Stoßwellenfenster durch die Aluminiumreste, die beim Bersten der Membran entstehen, häufig während der Experimente verkratzt werden, weist der Analysestrahl, der durch die Rohrfenster geführt wird entsprechend seinen aus dem Laser stammenden Bewegungen Intensitätsschwankungen auf. Die beschriebenen Schwankungen spielen zwar auf der Zeitskala der Experimente im μs -Bereich keine Rolle, machen aber ein Abgleichen der beiden Detektorsignale vor dem Befüllen des Rohres und dem Experiment unmöglich.

Ein Test auf dem optischen Tisch, bei dem der Analysestrahl durch zwei Fenster geführt wurde, die schon benutzt, aber nicht im Rohr eingebaut waren, zeigte, daß Schwankungen dieser Größenordnung wirklich durch die Strahlbewegung über die Kratzer der Optiken entstehen, ohne daß eventuelle Schwingungen des frei stehenden Rohres und des Tisches gegeneinander einen Beitrag leisten. Obwohl diese Schwankungen nur im Prozentbereich liegen, ergeben sich durch sie bei kleinen Absorbanzsignalen erhebliche Fehler bzw. Abweichungen von Experiment zu Experiment.

Um die Qualität des im tiefen UV-Bereich erzeugten Laserstrahls und die realisierbaren Mehrfachdurchgänge trotzdem ausnutzen zu können, wurde der Detektionsaufbau entsprechend Abb. 4.19 a geändert. Dazu wurden zwei weitere Fenster in der vertikalen Achse in das Rohr eingebaut, der Strahl wiederum geteilt und mit dem ersten Strahl ein neunfacher Durchgang einjustiert, während der zweite Strahl als Analysestrahl diente. Mit dem neunmal durchs Rohr geführten Strahl wurde der gesamte Einfüllvorgang (ca. 1–2 min.) auf

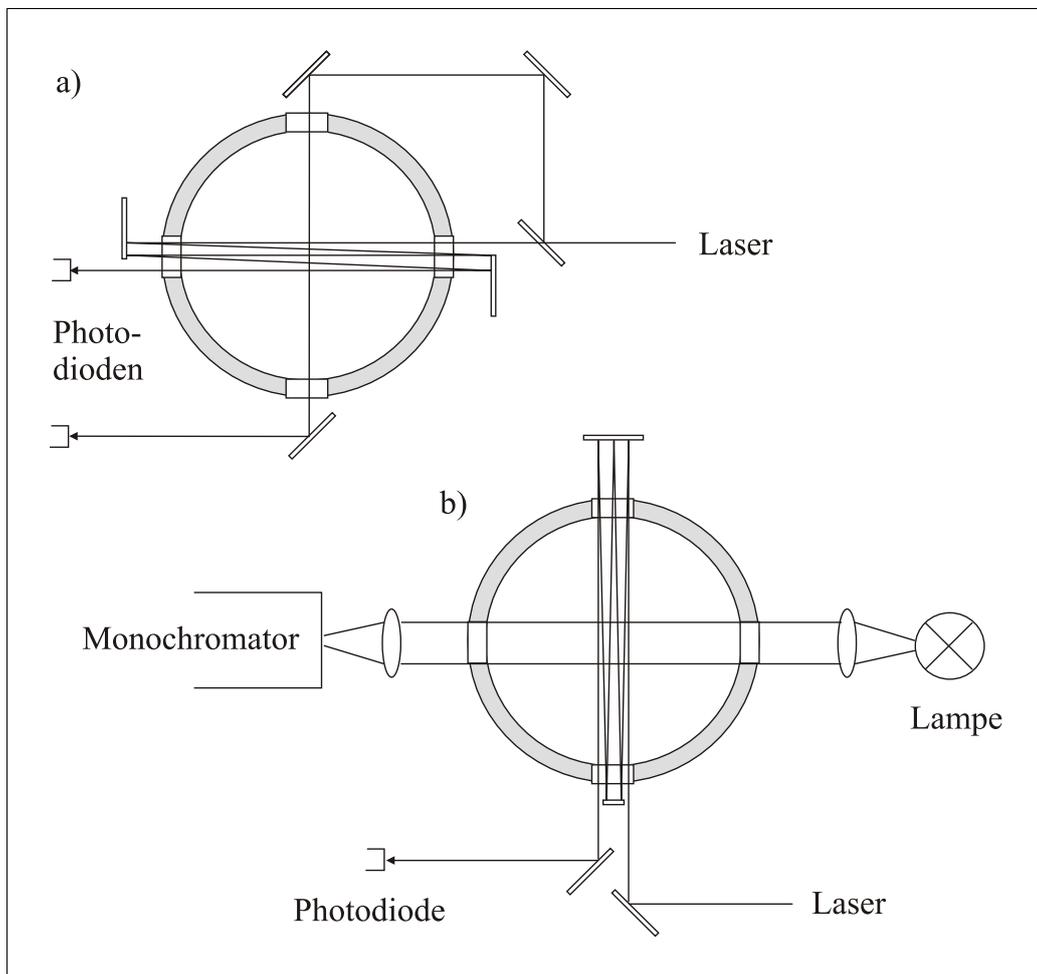


Abbildung 4.19: Detektionsanordnungen mit Konzentrationsbestimmung für Laserdetektion (a) und Lampendetektion (b)

einem Oszilloskop aufgezeichnet und verfolgt. Die starken Schwankungen auf dieser langen Zeitskala wurden dabei mit einem vorgeschalteten RC -Glied „verschmiert“, um so gemittelte Werte für Anfangs- und Endsignal zur Konzentrationsbestimmung zu erhalten.

Da die Absorption der Testsubstanz H_2O_2 bei 215 nm größer ist als bei höheren Wellenlängen und sich daher am besten für die Konzentrationsbestimmung eignet, wurden die Messungen bei 230 nm und 290 nm mit einer Lampe in einem ähnlichen experimentellen Aufbau mit 10 Durchgängen durchgeführt, der in Abb. 4.19 b dargestellt ist.

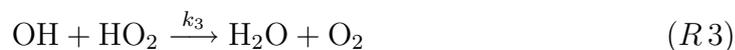
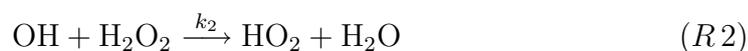
Kapitel 5

Pyrolyse von Wasserstoffperoxid

5.1 Forschungsstand – Voruntersuchungen

Wasserstoffperoxid-Zerfall und Folgereaktionen

Das komplette Reaktionssystem des H_2O_2 -Zerfalls besteht aus insgesamt 14 Elementarreaktionen ($R_1 - R_{14}$). Es läßt sich aber für die in Stoßwellenexperimenten erreichbaren Bedingungen auf die ersten vier Reaktionen reduzieren. Dieser reduzierte Mechanismus diente auch schon in früheren Arbeiten als Grundlage für die Auswertung der experimentellen Daten (siehe unten):



Um die Gültigkeit dieser Reduktion zu überprüfen, wurden die in Kap. 3.6 beschriebenen numerischen Simulationsrechnungen und Sensitivitätsanalysen durchgeführt. Die dabei eingesetzten Geschwindigkeitskonstanten der 14 Reaktionen stammten aus den derzeit verfügbaren kinetischen Datenbanken bzw. den darin enthaltenen Referenzen [GRI99, NIST98, Atkinson97, Baulch92, Baulch94]. Es zeigte sich allerdings, daß die Folgereaktionen,

die durch den Zerfall der HO₂-Radikale mit einem Stoßpartner M (*R*₅) eingeleitet werden, keinen Einfluß auf die Konzentrationen von H₂O₂ und HO₂ haben – also genau die Spezies, die in den hier beschriebenen Experimenten detektiert und beobachtet werden können.



In Abb. 5.1 sind für typische experimentelle Bedingungen, also Druck und erreichbare H₂O₂-Ausgangskonzentration hinter reflektierten Stoßwellen, die Konzentrations-Zeit-Profile für H₂O₂ und HO₂ mit den in der Literatur angegebenen Geschwindigkeitskonstanten simuliert. Die HO₂-Konzentration wurde in dieser Auftrugung um einen Faktor 10 vergrößert. Da im tiefen UV-Bereich bei Wellenlängen ≤ 250 nm der Absorptionskoeffizient von HO₂ um etwa eine Größenordnung größer ist als der von H₂O₂, entsprechen die simulierten Konzentrationen jeweils ungefähr den zu erwartenden Anteilen im Absorbanzsignal [Lightfoot91]. Die Signale sind somit durch eine Zusatzabsorption des HO₂-Radikals gekennzeichnet, die die Absorption des H₂O₂ überlagert, so daß sich insgesamt ein Maximum ergibt, das je nach Temperatur mehr oder weniger im Beobachtungzeitfenster erscheint.

Diese Zusatzabsorption wurde bereits bei den ersten Stoßwellenuntersuchungen des Wasserstoffperoxidzerfalls beobachtet [Meyer68]. In diesen Untersuchungen konnte zunächst der Mechanismus aus den vier genannten Reaktionen aufgestellt und damit die Zusatzabsorption dem HO₂-Radikal zugeordnet

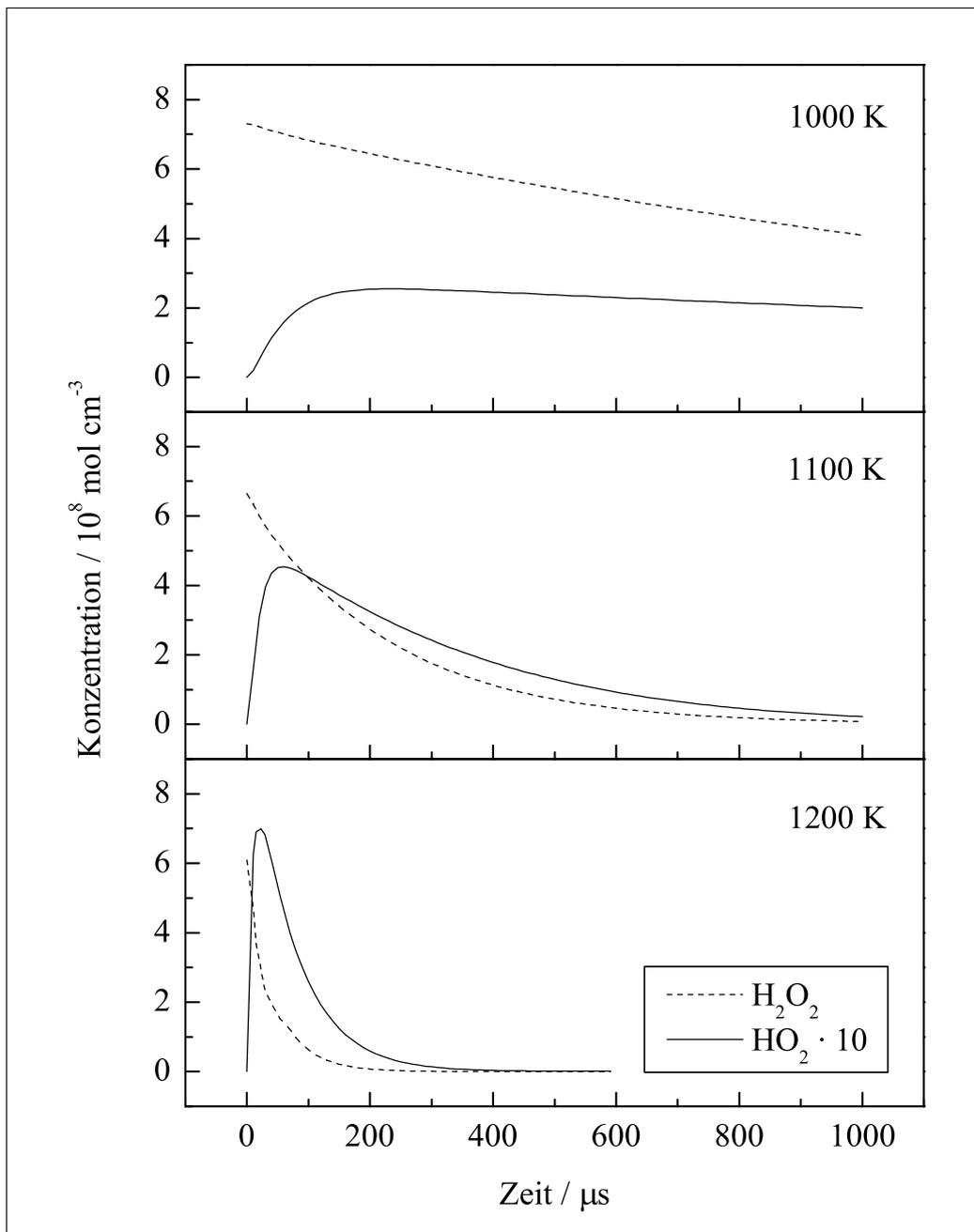


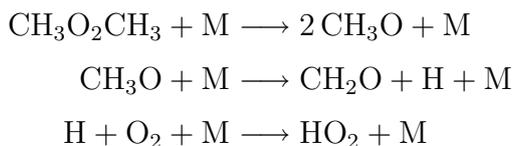
Abbildung 5.1: Simulation der H₂O₂- und HO₂-Konzentrationen bei verschiedenen Temperaturen, [H₂O₂]₀ = 1500 ppm in Ar bei 4 bar.

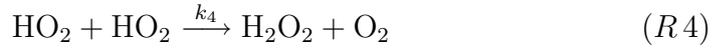
werden. Die Druckabhängigkeit des H₂O₂-Zerfalls war ebenfalls Gegenstand dieser Untersuchung. Bis zu den in Abb. 5.1 simulierten Bedingungen (bei

($\sim 1-4$ bar) konnte eine lineare Druckabhängigkeit festgestellt werden, d. h. der Zerfall befindet sich bei Drücken um 4 bar noch im *Niederdruckbereich*. Erst bei höheren Drücken (~ 20 bar) wurde eine nichtlineare Druckabhängigkeit beobachtet (*Fall-Off-Bereich*).

In weiteren Arbeiten gelang es, mit Hilfe numerischer Simulationen des aus diesem Mechanismus aufgestellten Differentialgleichungssystems die Größenordnungen für die drei Folgereaktionen des Zerfalls einzugrenzen und das UV-Spektrum von H_2O_2 und HO_2 zu ermitteln [Tro69, Kijewski71]. Wurden die Zustandsdaten hinter den Stoßwellen in den ersten Arbeiten noch ideal berechnet, spielte in [Kijewski72] bereits das Problem der Zersetzungstendenz des H_2O_2 an den Rohrwänden und die sich daraus ergebenden Schwierigkeiten bei der Konzentrations- und Temperaturbestimmung eine Rolle. Der Anteil an Wasser und Sauerstoff, der zum Teil über den Sättiger ins Rohr gelangt bzw. durch die Zersetzung des H_2O_2 entsteht, wurde auf jeweils bis zu einem Prozent abgeschätzt. Diese hohen Anteile von H_2O und O_2 erforderten eine reale Berechnung der Zustandsdaten hinter den Stoßwellen und eine Temperaturkorrektur gegenüber [Tro69] von 25 bis 40 K (für ungefähr 1000 bzw. 1300 K) [Kijewski72]. Aus einer Vielzahl von Experimenten konnten schließlich verlässliche temperaturabhängige Absorptionskoeffizienten für H_2O_2 und HO_2 ermittelt und damit die Konzentration auf optischem Wege während des Experiments bestimmt werden.

Aufbauend auf den Ergebnissen dieser ersten Untersuchungen wurde die Reaktion der HO_2 -Radikale untereinander (R_4) mit Hilfe eines weiteren Reaktionssystems untersucht [Hippler90]. Dazu wurden Reaktionsmischungen von Dimethylperoxid und Sauerstoff in das Stoßwellenrohr eingebracht. Die im ersten Reaktionsschritt aus Dimethylperoxid gebildeten Methoxyradikale zerfallen weiter zu Formaldehyd und H-Atomen, die mit Sauerstoff sofort HO_2 -Radikale bilden, die dann miteinander reagieren. Somit eröffnet sich ein weiterer Zugang zu k_4 :





Diese und weitere Stoßwellenuntersuchungen des H_2O_2 -Reaktionssystems bestätigten ein Minimum der Geschwindigkeitskonstanten k_4 bei etwa 700 K, das auf den Übergang eines komplexbildenden zu einem direkten bimolekularen Abstraktionsmechanismus schließen läßt [Lightfoot88]. Weitere Auswertungen bezüglich der HO_2 -bildenden Reaktion zeigten einen starken Anstieg der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion der OH-Radikale mit H_2O_2 (k_2) oberhalb von 800 K und einen Wert von $k_3 \sim 2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für die Reaktion der OH- mit den HO_2 -Radikalen im Temperaturbereich von 950–1250 K [Hippler92].

Die Aufzeichnung der OH-Konzentrations-Zeit-Profile in Stoßwellenuntersuchungen des H_2O_2 -Reaktionssystems führten zur Bestimmung dieser beiden Geschwindigkeitskonstanten (k_2 und k_3) [Hippler95]. Für die Auswertung wurden dabei zunächst die Werte für k_1 aus [Troe69] und [Kijewski72] bzw. für k_4 aus [Hippler90] verwendet und später der Wert für den Wasserstoffperoxidzerfall (k_1) aufgrund von Messungen mit hochverdünnten Konzentrationen, bei denen der Zerfall des H_2O_2 direkt aufgelöst werden konnte, noch einmal leicht korrigiert. Der schon in [Hippler90] und [Hippler92] beobachtete starke Anstieg der Geschwindigkeitskonstanten k_2 konnte verifiziert werden. Außerdem wurde ein Minimum bei etwa 1250 K mit einem Wert von $k_3 \sim 1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für die Radikal-Radikal-Reaktion zwischen OH und HO_2 ermittelt.

Die Geschwindigkeitskonstanten aus den oben genannten Untersuchungen sind in Tab. 5.1 aufgelistet. Sie bilden für den Hochtemperaturbereich die Grundlage für die derzeit verfügbaren Datenbanken und wurden auch in den Simulationen und Auswertungen der in den folgenden Kapiteln beschriebenen Experimente eingesetzt. Die doppelten Exponentialausdrücke beschreiben dabei das nichtlineare *Arrhenius*-Verhalten der Geschwindigkeitskonstanten. Eine Darstellung der *Arrhenius*-Auftragungen findet sich in der Abschlußdiskussion (Kap. 8).

Diese anomalen Temperaturabhängigkeiten lassen also für alle drei Folgereaktionen Mechanismen vermuten, die intermediäre Komplexbildung einschlie-

ßen. Während diese Annahme für k_4 als gesichert gilt, konnten die Daten für k_2 und k_3 noch nicht bestätigt werden. Mit dem in Kap. 4 vorgestellten verbesserten Lasernachweis sollte in dieser Arbeit das H_2O_2 -Reaktionssystem erneut untersucht und die in den früheren Arbeiten gemachten Beobachtungen überprüft werden.

Reaktion	T / K	k / $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} \xrightarrow{k_1} 2 \text{OH} + \text{M}$	950 – 1450	$5,8 \cdot 10^{31} \cdot T^{-4,55} \cdot \exp[-25580 \text{ K}/T]$
$\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{k_2} \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	240 – 1700	$1,7 \cdot 10^{18} \cdot \exp[-14800 \text{ K}/T] + 2,0 \cdot 10^{12} \cdot \exp[-215 \text{ K}/T]$
$\text{OH} + \text{HO}_2 \xrightarrow{k_3} \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	900 – 1250	$2 \cdot 10^{13}$
$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \xrightarrow{k_4} \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	300 – 1100	$4,2 \cdot 10^{14} \cdot \exp[-6030 \text{ K}/T] + 1,3 \cdot 10^{11} \cdot \exp[820 \text{ K}/T]$

Tabelle 5.1: Literaturwerte der Geschwindigkeitskonstanten aus [Hippler95] (k_1 , k_2 und k_4) bzw. [Hippler92] (k_3)

UV-Spektren

Das UV-Spektrum von H_2O_2 wurde bisher nur einmal temperaturabhängig bestimmt, nämlich in den schon diskutierten Arbeiten über den thermischen Zerfall von Wasserstoffperoxid [Troë69, Kijewski72]. Als Bezugswellenlänge wurde für das Spektrum 230 nm gewählt, da sich die Kinetik bei dieser Wellenlänge am sichersten auswerten ließ und der Absorptionskoeffizient als nahezu temperaturunabhängig angesehen werden konnte. Auch in späteren Untersuchungen wurde diese Beobachtungswellenlänge gewählt und der Absorptionskoeffizient von $\varepsilon_{230 \text{ nm}}(\text{H}_2\text{O}_2) = 641 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ eingesetzt [Hippler90].

Da der Absorptionskoeffizient von H_2O_2 in dieser Arbeit mit den in Abb. 4.18 bzw. 4.19 gezeigten Anordnungen bei jeder Wellenlänge in Abhängigkeit von

der Temperatur bestimmt werden konnte, hängen die hier vorgestellten Messungen nur von den Zimmertemperaturwerten des Absorptionskoeffizienten ab. Zur Auswertung der bei einer Laserwellenlänge von 215 nm gemessenen Konzentrationen wurde ein Wert von

$$\varepsilon_{215\text{ nm}}(\text{H}_2\text{O}_2) = 84,11 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \quad (\Delta\varepsilon < 10\%)$$

verwendet [Ghanshyam89, Röth97]. Die Ergebnisse dieser Experimente bezüglich des Absorptionskoeffizienten werden noch in den folgenden Kapiteln dokumentiert.

Das einzige Hochtemperatur-UV-Spektrum des HO₂-Radikals stammt ebenfalls aus [Tro69] und [Kijewski72]. Auch für HO₂ wurde bei 230 nm ein von der Temperatur unabhängiger Absorptionskoeffizient von $\sigma_{230\text{ nm}}(\text{HO}_2) = 6701 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bestimmt, der nicht nur Bezugswert für das UV-Spektrum, sondern auch Grundlage weiterer Stoßwellenuntersuchungen wurde, die auf der Absorption von HO₂ beruhten [Hippler90]. Die Temperaturabhängigkeit konnte in folgender Weise gut mit den experimentellen Ergebnissen bei 1100 K in Einklang gebracht werden:

$$\varepsilon(\nu, T) \approx \frac{\varepsilon_0(\nu)}{Q_{\text{vib}}(T)} + \varepsilon^*(\nu, T) \frac{\exp[-1580/T]}{Q_{\text{vib}}(T)} \quad (5.1)$$

$$\text{mit} \quad \varepsilon^*(\nu, T) = \varepsilon_1(\nu) + \varepsilon_2(\nu) \cdot \exp[-1580/T] \quad (5.2)$$

$Q_{\text{vib}}(T)$ ist hier die Schwingungszustandssumme, die mit den charakteristischen Temperaturen für die drei Schwingungsmoden $\Theta_1 = 4910 \text{ K}$ (O–H-Schwingung), $\Theta_2 = 2000 \text{ K}$ (Knickschwingung) und $\Theta_3 = 1580 \text{ K}$ (O–O-Schwingung) berechnet wurde [Paukert72]. Da die Gestalt des Spektrums denen von zweiatomigen Molekülen ähnelt, wurde zur mathematischen Beschreibung in erster Näherung nur die O–O-Streckschwingung ν_3 herangezogen [Herzberg50, Herzberg66].

$$\varepsilon_0(\nu) \approx \frac{\nu}{\nu_{\text{max}}} \cdot \varepsilon_{0\text{ max}} \cdot \exp[-\alpha(\nu_{\text{max}} - \nu)^2] \quad (5.3)$$

$$\varepsilon_1(\nu) \approx 2\alpha(\nu_{\text{max}} - \nu)^2 \cdot \varepsilon_0(\nu) \quad (5.4)$$

$$\varepsilon_2(\nu) \approx 2(\alpha(\nu_{\text{max}} - \nu)^2 - \frac{1}{2})^2 \cdot \varepsilon_0(\nu) \quad (5.5)$$

ε_0 entspricht dabei dem Übergang vom Schwingungsgrundzustand aus und gibt das Zimmertemperaturspektrum wieder, ε_1 entspricht dem Übergang vom ersten angeregten Zustand der Schwingung ν_3 , ε_2 dem Übergang vom zweiten angeregten Zustand. Höhere angeregte Zustände konnten ebenfalls vernachlässigt werden. Für die Wellenzahl des Maximums bei 205 nm wurde $\nu_{\max} = 48780 \text{ cm}^{-1}$, für den Faktor $\alpha = 1,9 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2$ und für den maximalen Absorptionskoeffizienten $\varepsilon_{\max} = 1,21 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ eingesetzt.

Dieses Spektrum wird von einer neueren Untersuchung gestützt, in der das UV-Spektrum bis zu einer Temperatur von 777 K gemessen wurde [Lightfoot91]. Diese temperaturabhängigen Spektren wurden relativ zur HO_2 -Absorption bei 210 nm aufgenommen. Der Absorptionskoeffizient $\sigma_{210 \text{ nm}}(\text{HO}_2)$ wurde gegen den gut bekannten Absorptionskoeffizienten des Methylperoxy-Radikals CH_3O_2 kalibriert [Simon90] und stimmt gut mit Zimmertemperaturwerten anderer Autoren überein [Crowley91].

Während in [Troë69] das temperaturabhängige Spektrum mit Hilfe der vollständigen Schwingungszustandssumme beschrieben wurde, wurde in der neueren Untersuchung ein vereinfachter analytischer Ausdruck verwendet, um die gemessenen Spektren zu beschreiben und auf höhere Temperaturen extrapolieren zu können:

$$\varepsilon(\nu, T) = \frac{\varepsilon_0(\nu) \cdot (1 + 2\alpha(\nu_{\max} - \nu)^2 \cdot \exp[-\beta/T])}{Q_{\text{vib}}(T)} \quad (5.6)$$

$$\text{mit} \quad \varepsilon_0(\nu) = \varepsilon_{0 \max} \cdot \exp[-\alpha(\nu_{\max} - \nu)^2] \quad (5.7)$$

$$Q_{\text{vib}}(T) = (1 - \exp(-\beta/T))^{-1} \quad (5.8)$$

Hier betrug wieder $\nu_{\max} = 48780 \text{ cm}^{-1}$, allerdings wurden für $\alpha = 2,69 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2$ und für $\varepsilon_{\max} = 1,291 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ eingesetzt. Die Schwingungszustandssumme enthielt hier nur ν_3 als Schwingungsmode, deren charakteristische Temperatur $\Theta_3 = \beta$ als Parameter zur Anpassung dieses vereinfachten Ausdrucks an die experimentellen Ergebnisse herangezogen wurde. Mit einem Mittelwert von $\beta = (1085 \pm 146) \text{ K}$ konnten alle Experimente zufriedenstellend wiedergegeben werden [Lightfoot91].

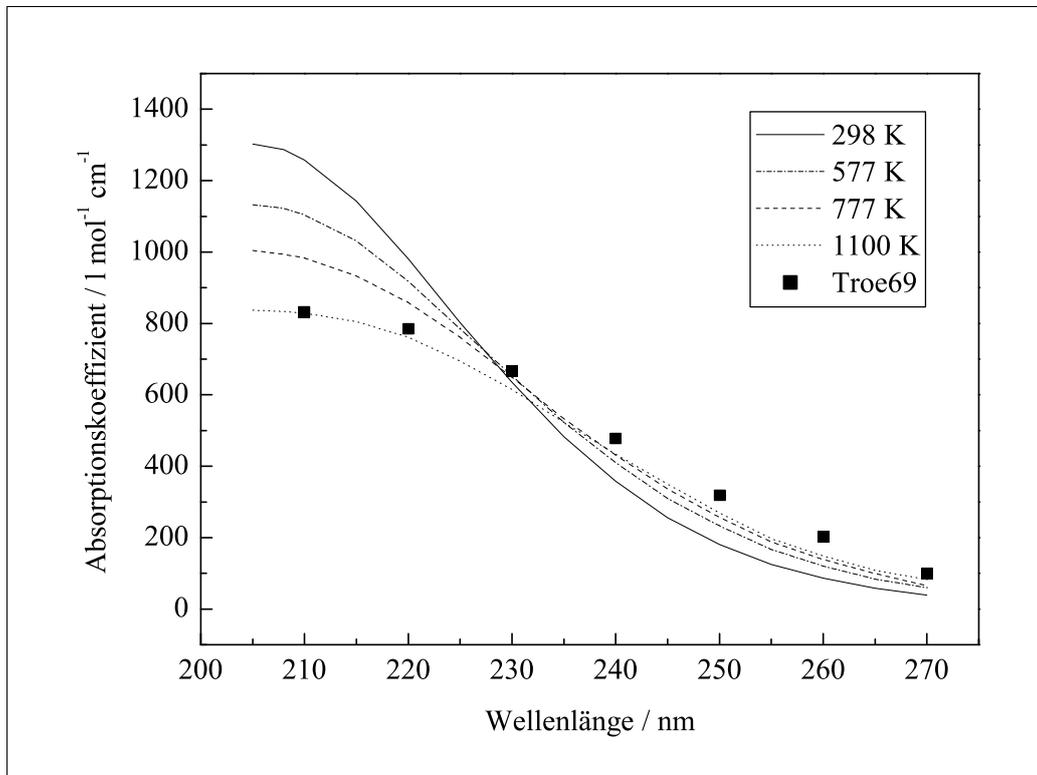


Abbildung 5.2: Temperaturabhängige UV-Spektren von HO_2 nach [Lightfoot91] im Vergleich mit Stoßwellendaten aus [Troe69]

Abb. 5.2 zeigt die Ergebnisse aus [Lightfoot91] im Vergleich mit den Stoßwellendaten aus [Troe69]. Zu erkennen ist die vor allem im Wellenlängenbereich $\lambda \leq 230 \text{ nm}$ gute Übereinstimmung des auf eine Temperatur von 1100 K extrapolierten Spektrums mit den experimentellen Daten aus den Stoßwellenmessungen. Für die Auswertung der HO_2 -Absorptions-Zeitprofile dieser Arbeit wurden folgende Absorptionskoeffizienten nach [Lightfoot91] eingesetzt ($\Delta\varepsilon < 10\%$):

$$\varepsilon_{215 \text{ nm}}(\text{HO}_2) = 1155 \cdot (1 - \exp[-1299 \text{ K}/T]) \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\varepsilon_{230 \text{ nm}}(\text{HO}_2) = 615 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

Sensitivitätsanalyse

Um das System besser verstehen zu können, wurden zu den durchgeführten Simulationen für typische experimentelle Bedingungen Sensitivitätsanalysen bezüglich der Konzentrationen von H_2O_2 und HO_2 durchgeführt. In Abb. 5.3 und 5.4 sind exemplarisch die Sensitivitätskoeffizienten σ_{max}° für die in Abb. 5.1 gezeigten simulierten Konzentrationsprofile aufgetragen.

Die Empfindlichkeit der H_2O_2 -Konzentration beschränkt sich eindeutig auf die erste Reaktion, den Zerfall in zwei OH-Radikale (Abb. 5.3). Ein negativer Sensitivitätskoeffizient bedeutet, daß die Konzentration bei Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten um einen Störungsparameter (vgl. Kap. 3.6) im Vergleich zum ungestörten Konzentrationsprofil kleiner wird. Wie zu erwarten würde also die Abnahme der H_2O_2 -Konzentration schneller erfolgen.

Da der Sensitivitätskoeffizient σ_{max}° auf die maximal auftretende Konzentration normiert ist - in diesem Fall also die Ausgangskonzentration $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$, kann anhand des errechneten Verlaufs der Koeffizienten die Auswirkung einer Änderung auf das Profil vorhergesagt werden. Zunächst wächst die Abweichung stark an, bis sie ein Maximum erreicht. Hier wäre eine Anpassung der Simulation an das Profil bzw. die Kontrolle des Literaturwerts besonders genau. Anschließend nimmt der Koeffizient wieder ab, um schließlich wieder den Startwert Null zu erreichen, d. h. Anfangs- und Endwert der beiden simulierten Konzentrationsprofile sind gleich, nämlich die Ausgangskonzentration $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ und das Ende der Reaktion nach vollständigem Zerfall. Im Zeitfenster von einer Millisekunde ist dies bei 1000 K noch nicht zu erkennen, da die Reaktion unter den simulierten Bedingungen noch nicht abgeschlossen ist. Bei 1100 K wird das Maximum schon erreicht, während bei 1200 K der gesamte Verlauf sichtbar wird (vgl. Abb. 5.1).

Die Empfindlichkeit der HO_2 -Konzentration ist dagegen auf alle vier Reaktionen sehr ausgeprägt (Abb. 5.4). Besonders auffallend ist hier die Sensitivität auf den H_2O_2 -Zerfall. Sie ist erst positiv, d. h. die Konzentration nimmt in diesem Stadium bei Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten k_1 zu. Im weiteren Verlauf wird sie nicht nur wieder kleiner, sondern sogar negativ, d. h.

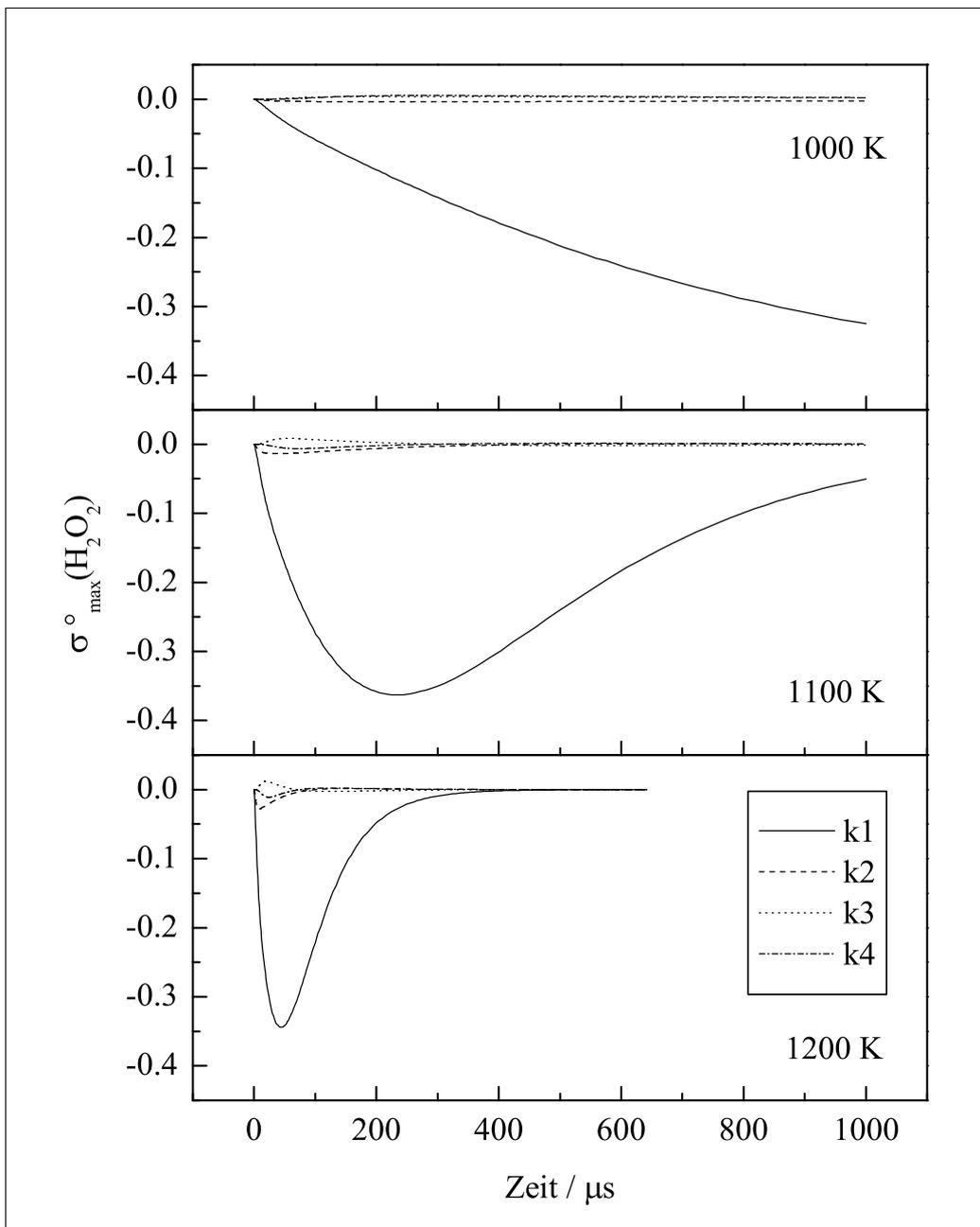


Abbildung 5.3: Sensitivität der H_2O_2 -Konzentrationen bei verschiedenen Temperaturen, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1500 \text{ ppm}$ in Ar bei 4 bar.

hier führt eine größere Geschwindigkeitskonstante k_1 zu einer Abnahme der Konzentration. Zunächst wird also in Folge der schnelleren Bildung von OH-

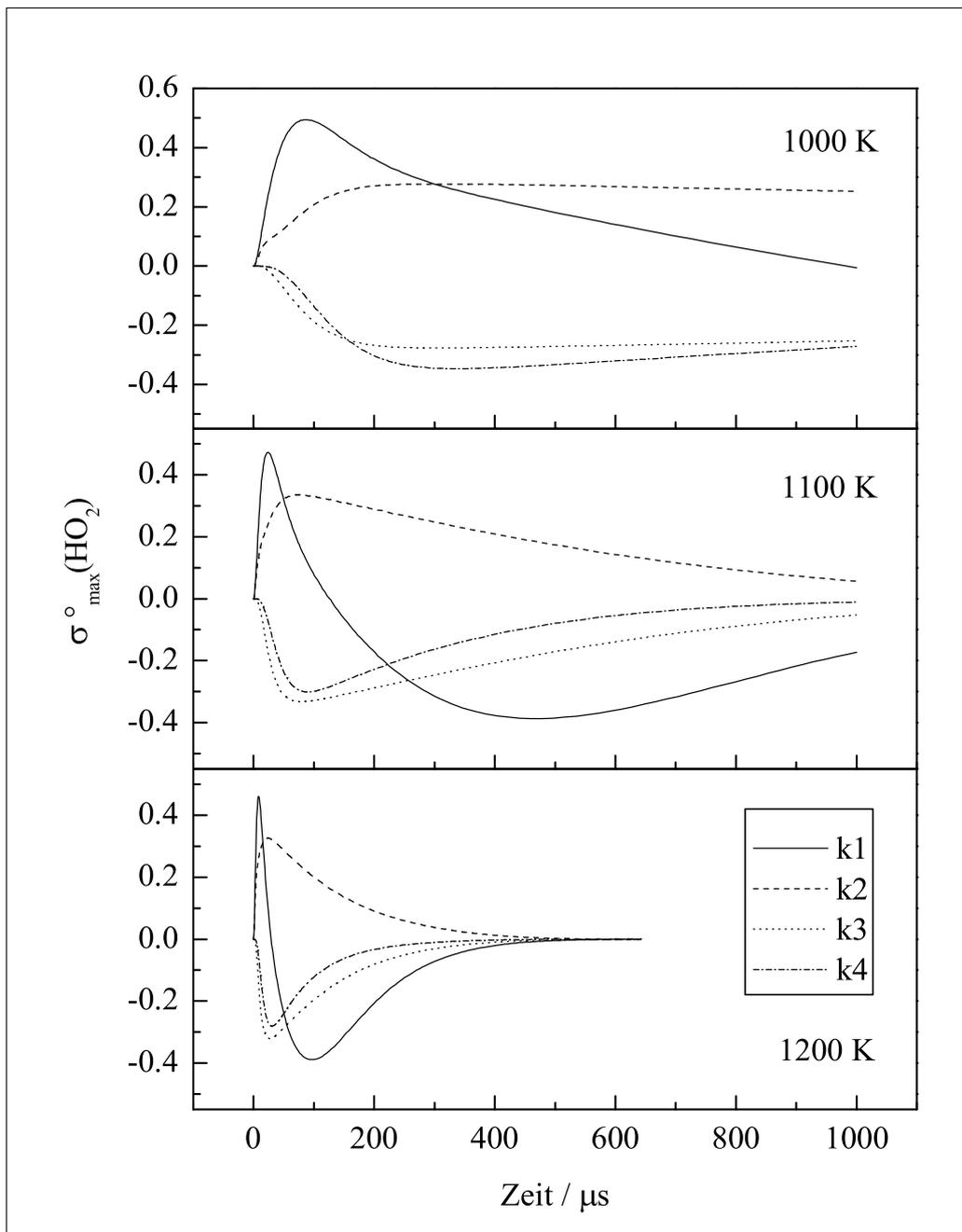


Abbildung 5.4: Sensitivität der HO_2 -Konzentrationen bei verschiedenen Temperaturen, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1500 \text{ ppm}$ in Ar bei 4 bar.

Radikalen im H_2O_2 -Zerfall auch die Bildung von HO_2 -Radikalen beschleu-

nigt, bis sich die HO_2 verbrauchenden Reaktionen aufgrund der erhöhten Konzentrationen ebenfalls früher bemerkbar machen.

Wie zu erwarten ist die Empfindlichkeit auf die erste Folgereaktion, dem OH-Angriff auf H_2O_2 positiv, da in diesem Schritt HO_2 gebildet wird (R_2). Dementsprechend haben die weiteren Reaktionen (R_3 und R_4) negative Sensitivitätskoeffizienten, da beide für den Verbrauch von HO_2 verantwortlich sind. Obwohl die HO_2 -Konzentration in Verbindung mit k_4 quadratisch in das Geschwindigkeitsgesetz geht, sind die Sensitivitäten auf die Reaktion der HO_2 -Radikale untereinander (R_4) und auf die Reaktion der HO_2 - mit den OH-Radikalen (R_3) kaum zu unterscheiden, was auf ihre unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten zurückzuführen ist. In der Literatur finden sich für k_3 in diesen Temperaturbereich Werte, die etwa eine Größenordnung über denen liegen, die sich aus einer Extrapolation für k_4 ergeben (vgl. Tab. 5.1).

Da sich die beobachtbaren Absorbanzprofile aus der Überlagerung des H_2O_2 - und des HO_2 -Signals zusammensetzen, können auch die Sensitivitätskoeffizienten addiert werden. Die größte Empfindlichkeit des Gesamtprofils ist also gegenüber der H_2O_2 -Zerfallskonstanten k_1 zu erwarten. Die Sensitivitäten auf die anderen Reaktionen lassen sich allerdings nur schwer unterscheiden.

5.2 Durchführung der Experimente

Bei einer ersten Serie von Experimenten mit der in Abb. 4.18 gezeigten Detektionsanordnung konnte aufgrund des geringen Rauschens der Lasersignale und des Dreifachdurchgangs zwar ein sehr gutes Signal-Rausch-Verhältnis erzielt werden, jedoch war die Nulllinie der Absorptions-Zeit-Profile wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben nicht eindeutig definiert. Damit wird die Bestimmung der eingefüllten Konzentration an H_2O_2 aus dem Signal kurz vor der einfallenden Welle sehr ungenau, was sich natürlich auf die Ermittlung der heißen Absorptionsquerschnitte nach der in Kap. 3.6 vorgestellten Methode auswirkt. Abb. 5.5 zeigt fünf Signale dieser Meßreihe.

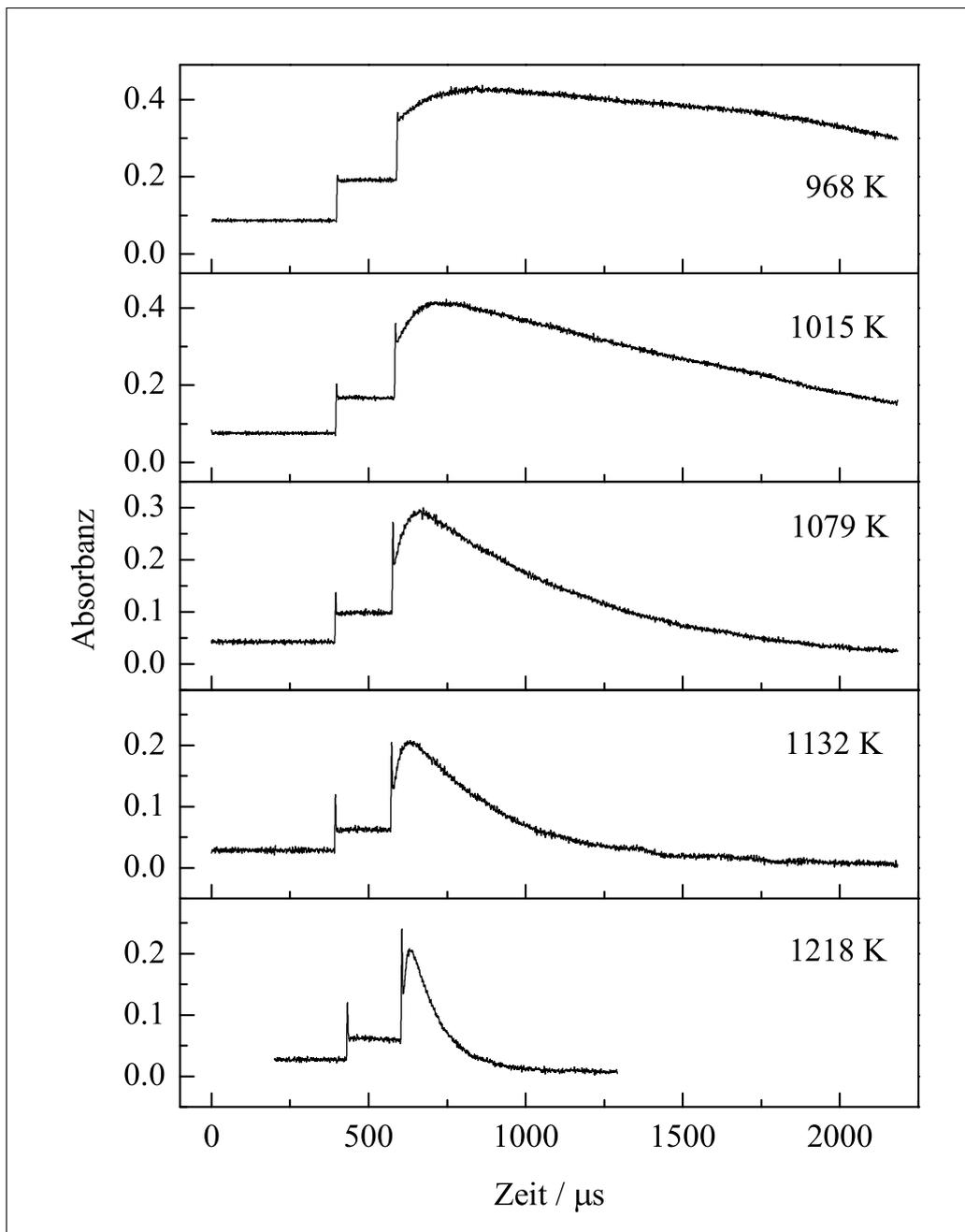


Abbildung 5.5: Absorbanzsignale nach Dreifachdurchgang des Analyselaserstrahls bei 215 nm

Aufgrund der hervorragenden Signalqualität ist die Auswertung der Absorptionsquerschnitte des H_2O_2 nicht nur aus den Signalen hinter der einfallenden

sondern auch direkt hinter der reflektierten Welle noch vor Einsatz des Zerfalls bzw. der Zusatzabsorption durch das in Folgereaktionen gebildete HO_2 für eine einzelne Messung eindeutig. Die Auftragung der ermittelten Absorptionsquerschnitte aller Experimente dieser Serie gegen die Temperatur zeigt allerdings erhebliche Abweichungen vom „Mittelwert“ von bis zu 20% (Abb. 5.6).

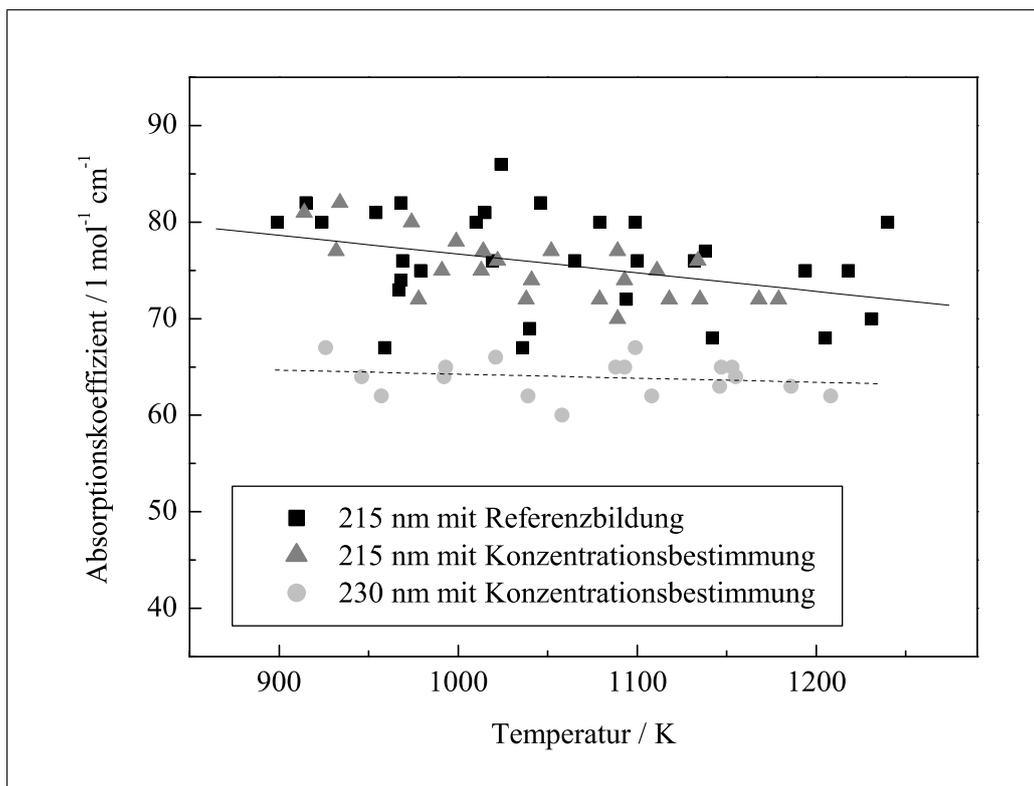


Abbildung 5.6: Absorptionskoeffizienten des H_2O_2

Diese Abweichungen entsprechen der normalerweise in Stoßwellenexperimenten angenommene Unsicherheit, die – abgesehen von den Fehlern bei der Bestimmung der Stoßwellengeschwindigkeit und der Druckmessung bzw. der damit verbundenen Unsicherheit der Berechnung der Zustandsdaten – durch die Detektion unter Verwendung einer UV-Hochdruck-Bogenlampe ohne Referenz zustande kommen. Bei der hier realisierten Zweistrahlordnung sind diese Unsicherheiten auf die in Kap. 4.3.2 beschriebenen Probleme bei der Referenzbildung zurückzuführen.

Um die Konzentration des H_2O_2 besser bestimmen und seine Zersetzung an den Rohrwänden verfolgen zu können, wurde die Apparatur entsprechend Abb. 4.19 a umgebaut. Da schon in früheren Arbeiten mit ähnlichen Bedingungen der Einfluß der Wasser- und Sauerstoffbildung bei der H_2O_2 -Zersetzung auf die Temperaturberechnung untersucht und diskutiert wurde und dementsprechend Korrekturen vorgenommen wurden, lag die Annahme nahe, daß auch bei diesen Messungen erhebliche Mengen des Wasserstoffperoxids beim Einfüllen zersetzt werden und somit die ideale Berechnung der Zustandsdaten korrigiert werden muß.

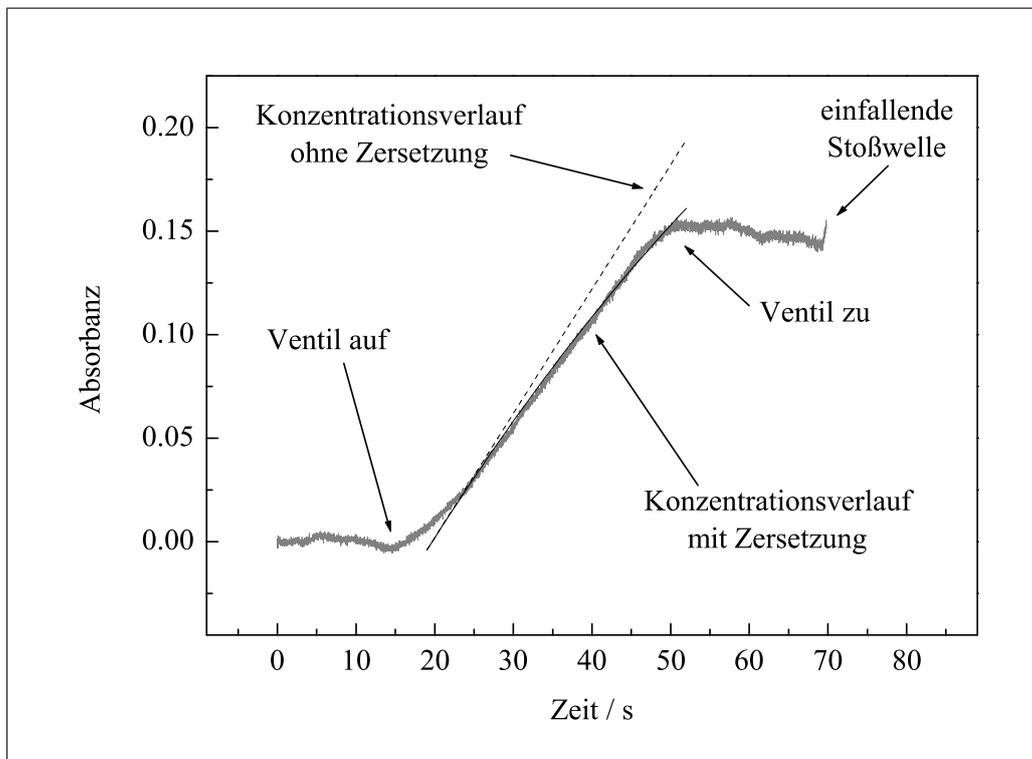


Abbildung 5.7: Konzentrationsbestimmung während des Einfüllvorgangs

Um die Konzentrationen von Wasser und Sauerstoff für die realen Berechnungen abschätzen zu können, wurde mit der in Abb. 4.19 a gezeigten Detektionsanordnung der Einfüllvorgang vor dem Experiment beobachtet. Abb. 5.7 zeigt eine solche während des Einfüllens aufgenommene Konzentrationszunahme. Nach Öffnen des Einlaßventils stellt sich ein nahezu konstanter Strom in das

Rohr ein, der nach Schließen der Argonzufuhr bis zum vollkommenen Druckausgleich zwischen Rohr und Arbeitsteil abnimmt. Während dieser Zeit ist deutlich die langsame Zersetzung zu beobachten.

Um sicherzustellen, daß auch beim Strömen des mit H_2O_2 gesättigten Argons durch das Ventil in der Endplatte aus Aluminium nicht bereits erhebliche Anteile zersetzt werden, wurde eine 1 m lange spiralförmige Aluminiumkapillare mit demselben Durchmesser wie die Ventilöffnung (5 mm) vor das Ventil gesetzt. Die Einfüllbedingungen waren durch den Massenflußregler reproduzierbar und bei beiden Anordnungen gleich, ein Unterschied der maximal eingefüllten Konzentrationen konnte aber nicht festgestellt werden.

Innerhalb der 20–30 s, die bei dieser Einfülltechnik nach Schließen des Argonventils bis zum Auslösen der Stoßwelle vergehen, werden im Mittel 10 % der maximal eingefüllten Menge an H_2O_2 zersetzt. Bei Annahme einer konstanten Zunahme und der sich aus dieser Beobachtung ergebenden Zersetzungsgeschwindigkeit kann die Konzentration mit bzw. ohne Zersetzung simuliert werden (Abb. 5.7). Daraus ergibt sich für den Zeitraum des Befüllens, der je nach Vordruck ungefähr 50–60 s dauert, einschließlich der Zeit bis zum Experiment ein Zersetzungsanteil von insgesamt $\sim 25\%$ der ursprünglichen Menge an H_2O_2 .

Für den Fall, daß sogar ein aus der Zersetzung stammender Wasser- und Sauerstoffanteil von je 50 % der H_2O_2 -Konzentration vorliegt, ergibt die reale Berechnung der Zustandsdaten eine Temperaturkorrektur von lediglich 2–3 K (entsprechend für 1000 bzw. 1200 K). Somit ist keine beachtenswerte Zersetzung während des Einfüllens zu verzeichnen, und es kann davon ausgegangen werden, daß eine Temperaturkorrektur bei diesen experimentellen Bedingungen vernachlässigbar ist.

Abb. 5.8 zeigt zwei Signale dieser zweiten Meßreihe. Auch hier können die heißen Absorptionsquerschnitte des H_2O_2 gut abgelesen und mit der über den neunfachen Durchgang ermittelten Konzentration bestimmt werden. Alle Ergebnisse stimmen sehr gut überein, jedoch ist die Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung erheblich besser als in den vorausgegangenen Messungen, so daß die maximalen experimentellen Abweichungen nur noch 10 %

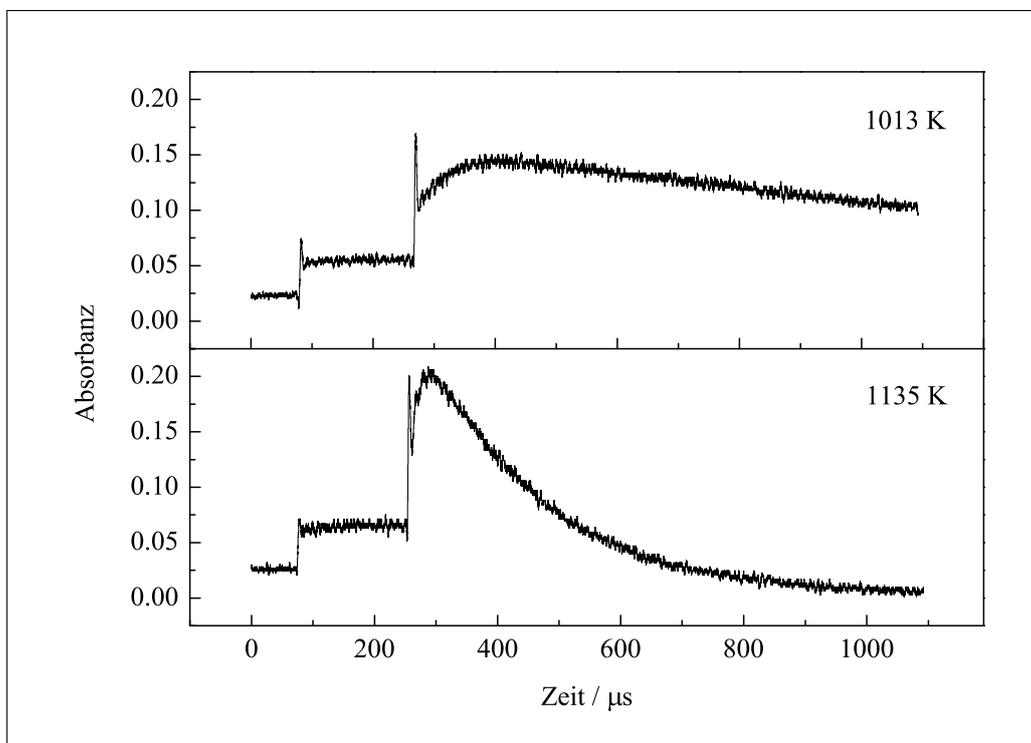


Abbildung 5.8: Absorbanzsignale nach Einfachdurchgang des Analyselaserstrahls bei 215 nm

betragen. Der Absorptionsquerschnitt von H_2O_2 bei 215 nm kann zwischen ungefähr 900 und 1250 K durch folgenden Ausdruck angegeben werden (vgl. Abb. 5.6):

$$\varepsilon_{215\text{ nm}}(\text{H}_2\text{O}_2) = (96,0 \pm 6,7) - (0,019 \pm 0,006) \cdot T \quad \text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

Die Messungen bei 230 nm erfolgten mit der in Abb. 4.19 b dargestellten Detektionsanordnung unter Verwendung eines zehnfachen Durchgangs des Laserstrahls der Wellenlänge 215 nm und der „klassischen“ Detektion mittels Lampe, Monochromator und Photomultiplier. Abb. 5.9 zeigt zwei Signale bei 230 nm. Bei dieser Wellenlänge strahlt eine Xenon-Hochdruck-Bogenlampe noch verhältnismäßig viel Lichtintensität ab. Eine Messung mit einer Lampe bei 215 nm hat allerdings ein viel schlechteres Signal-Rausch-Verhältnis, da dieser Wellenlängenbereich weder von einer Xenon- noch von einer Deuteriumlampe zufriedenstellend abgedeckt werden kann. Die heißen H_2O_2 -

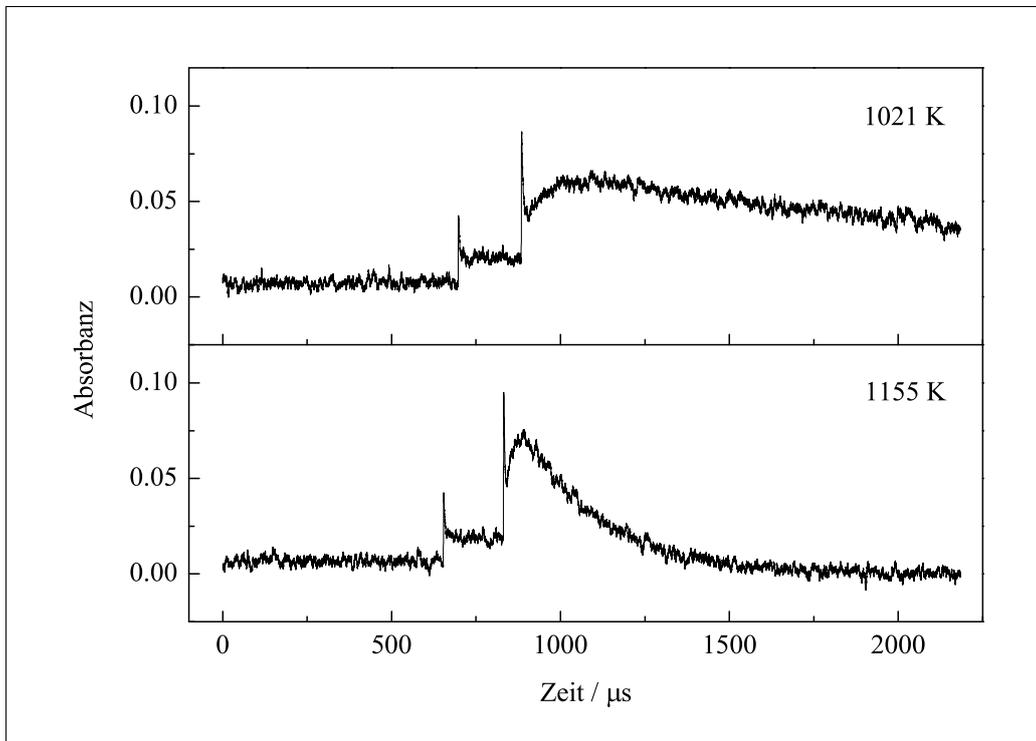


Abbildung 5.9: Signale mit UV-Lampe bei 230 nm

Absorptionskoeffizienten bei 230 nm aus der Auswertung dieser Serie sind ebenfalls in Abb. 5.6 gezeigt. Sie werden durch den folgenden Ausdruck repräsentiert – die maximale experimentelle Abweichung beträgt auch hier nur 10 %:

$$\varepsilon_{230\text{ nm}}(\text{H}_2\text{O}_2) = (68,4 \pm 5,8) - (0,004 \pm 0,005) \cdot T \quad \text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

Alle Messungen erfolgten mit einer Aluminiumfolie von 0,1 mm Stärke und wurden bei Drücken hinter der reflektierten Stoßwelle von ca. 4 bar durchgeführt. Der Temperaturbereich dieser Experimente erstreckte sich von ungefähr 950 K bis 1300 K, wobei Ausgangskonzentrationen von H_2O_2 in Argon im Bereich zwischen 1000 ppm und 3000 ppm vorlagen.

5.3 Auswertung und Ergebnisse

Eine erste kinetische Auswertung der Messungen mit einem Dreifachdurchgang (1. Meßserie aus dem vorangegangenen Kapitel), die mit dem bereits diskutierten Mechanismus und den aus der Literatur bekannten Geschwindigkeitskonstanten und Absorptionskoeffizienten für das HO_2 -Radikal erfolgte (Kap. 5.1), zeigte sehr schnell, daß die eingesetzte Geschwindigkeitskonstante des H_2O_2 -Zerfalls um bis zu einem Faktor von 2 zu schnell sein mußte. Die Sensitivität des Gesamtprofils, das sich aus der Überlagerung der H_2O_2 - und der HO_2 -Absorption ergibt, auf diese erste der vier Reaktionen, mit denen das Profil angepaßt wurde, ist sehr markant, da sich eine Änderung dieser Geschwindigkeitskonstanten sowohl auf die H_2O_2 -Konzentration als auch auf die HO_2 -Konzentration auswirkt. Sie bestimmt nicht nur den Anstieg son-

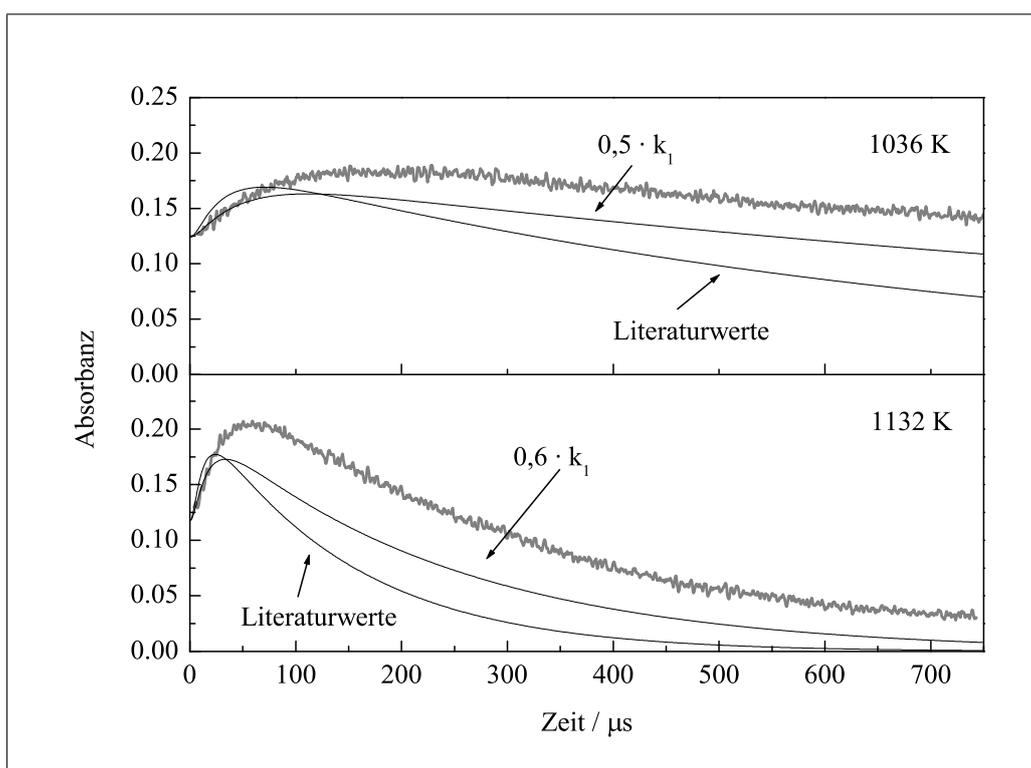


Abbildung 5.10: Simulation mit Korrektur der Zerfallskonstanten k_1 aus [Hippler95]

dern auch den Abfall des Profils und legt damit die Lage des Maximums fest. Somit werden auch kleine Abweichungen dieser Geschwindigkeitskonstanten bei der Anpassung sofort sichtbar (Abb. 5.10).

Die Sensitivitäten, mit der die Profile auf die anderen Reaktionen reagieren, sind dagegen nicht so groß und auch nur schwer voneinander zu unterscheiden. Diese Reaktionen nehmen im Wesentlichen nur Einfluß auf das HO₂-Absorptionsprofil und verändern die Krümmung der Simulationskurve kaum. In Abb. 5.10 sind zwei Profile dieser Serie bei verschiedenen Temperaturen mit jeweils einer Simulation der Literaturwerte aus Tab. 5.1 und einer Korrektur von k_1 gezeigt, so daß der erhebliche Einfluß des H₂O₂-Zerfalls auf das Profil sichtbar wird.

Als mögliche Fehlerquelle und Ursache für die Abweichungen von den Literaturwerten kam zunächst die Konzentrations- und vor allem die Temperaturbestimmung in Betracht. Deshalb wurde mit Hilfe der zweiten Detektionsanordnung (neunfacher Durchgang) der Einfüllvorgang genau untersucht, wodurch eine starke H₂O₂-Zersetzung in der Apparatur ausgeschlossen und somit ein möglicher Temperaturfehler nicht für die beobachteten Abweichungen der Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten vom Literaturwert verantwortlich gemacht werden konnte. Diese zweite Meßserie war verlässlicher bezüglich der Ausgangskonzentrationen und bestätigte das Ergebnis der ersten Messungen. Auch hier mußte die Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls nach unten korrigiert werden.

Um schließlich noch die Detektion bei 215 nm zu testen, wurde eine Reihe von Experimenten bei 230 nm ausgeführt, also bei genau der Wellenlänge, bei der Troe in Stoßwellenuntersuchungen desselben Reaktionssystems die Zusatzabsorption dem HO₂-Radikal zugeordnet hatte [Troe69]. Auch diese Daten machten eine Korrektur der ersten Reaktion notwendig und bestätigten die Ergebnisse der ersten beiden Meßserien.

In Abb. 5.11 sind die Ergebnisse aller drei Meßserien aus dieser ersten Korrektur in einer *Arrhenius*-Auftragung dargestellt. Als *Arrhenius*-Ausdruck für

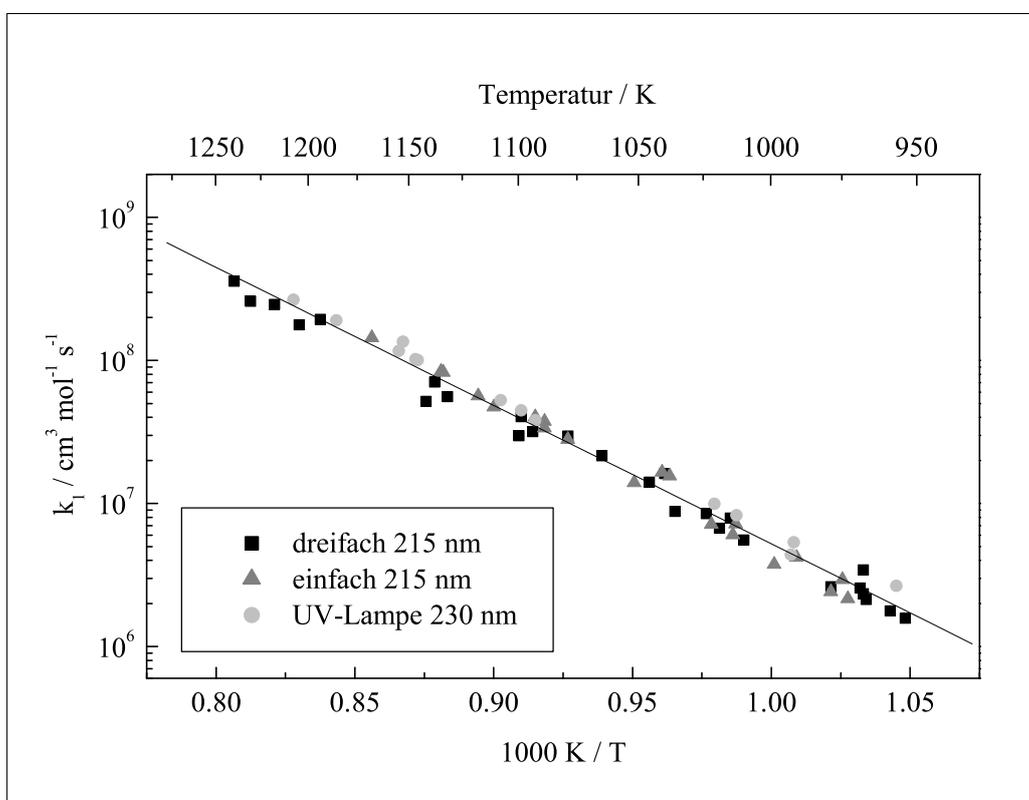


Abbildung 5.11: Arrheniusauftragung von k_1 nach der Korrektur

k_1 bei einem Druck von ungefähr 4 bar ergibt sich mit einer experimentellen Abweichung von weniger als 25 % aus dieser Auftragung:

$$k_1 = 10^{16,38 \pm 0,13} \cdot \exp[-(22250 \pm 327) \text{ K}/T] \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Die Diskrepanz zwischen dem Literaturwert des H_2O_2 -Zerfalls und den Experimenten dieser Arbeit motivierte die Messungen bei verschiedenen Drücken bei einer Beobachtungswellenlänge von 290 nm, bei der ausschließlich der H_2O_2 -Zerfall ohne jede Zusatzabsorption detektiert wird. Die Ergebnisse dieser Experimente führten zu derselben Korrektur dieses Geschwindigkeitskoeffizienten für Drücke um 4 bar und werden einschließlich der Druckabhängigkeit des H_2O_2 -Zerfalls in Kap. 6 eingehend behandelt.

Somit sind von insgesamt 6 Parametern, die zur Anpassung an die experimentellen Daten zur Verfügung stehen, der Absorptionskoeffizient bzw. die Ausgangskonzentration des H_2O_2 , die Zerfallsgeschwindigkeitskonstante des

H_2O_2 und der Absorptionsquerschnitt von HO_2 hinreichend genau bekannt. Während die Konzentrations- und damit auch die Temperaturbestimmung mit der in dieser Arbeit eingesetzten Detektionstechnik verlässlich sind und die Anpassung der H_2O_2 -Zerfallskonstanten eindeutig ist, erscheint eine Abweichung des HO_2 -Absorptionsquerschnitts von mehr als 10% vom Literaturwert aufgrund der relativ geringen Temperaturabhängigkeit und der guten Übereinstimmung der auf verschiedene Weise bestimmten Werte als sehr unwahrscheinlich (vgl. Abb. 5.2) [Troë69, Kijewski72, Crowley91, Lightfoot91].

Die drei Geschwindigkeitskonstanten der Folgereaktionen sind jedoch nicht eindeutig zu unterscheiden und zu bestimmen. Eine Anpassung der Simulationen an die Profile gelang mit einer Variation aller drei Reaktionsgeschwindigkeiten auf vielfältige Weise. Da die Simulationen sehr empfindlich auf kleine Veränderungen der Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten und der Konzentrationen bzw. des Absorptionskoeffizienten von H_2O_2 reagieren, ergeben sich dementsprechend unterschiedliche Variationsmöglichkeiten der drei Folgereaktionen für die einzelnen Signale, je nach dem, wie gut diese Eingangsparameter für die jeweilige Messung bestimmt sind.

Der Versuch, durch systematische Veränderungen der Konstanten die Variationsmöglichkeiten und damit Ober- oder Untergrenzen für einzelne Konstanten festzulegen, gelang zwar bei einzelnen Signalen, jedoch nicht für die vollständigen Datensätze über den gesamten Temperaturbereich. Bei einzelnen Signalen gelang die Anpassung auch unter Verwendung von nur zwei der Folgereaktionen, beispielsweise bei Verwendung des Literaturwerts von k_2 aus [Hippler95] oder von k_4 aus [Hippler90]. Die gesamten Datensätze ließen sich aber auf diese Weise nicht übereinstimmend auswerten.

Eine genaue Analyse der Veränderungen, die die Simulationen durch die Variation der einzelnen Reaktionskonstanten erfahren, zeigt, daß die zur Anpassung notwendigen Variationen von k_2 und k_3 in Form von Vorfaktoren annähernd reziprok zueinander sind. Dieses Verhalten der beiden Parameter zueinander konnte in allen drei Datensätzen und über den gesamten Temperaturbereich festgestellt werden, so daß bei der weiteren Auswertung das Verhältnis dieser beiden Geschwindigkeitskonstanten betrachtet werden konnte.

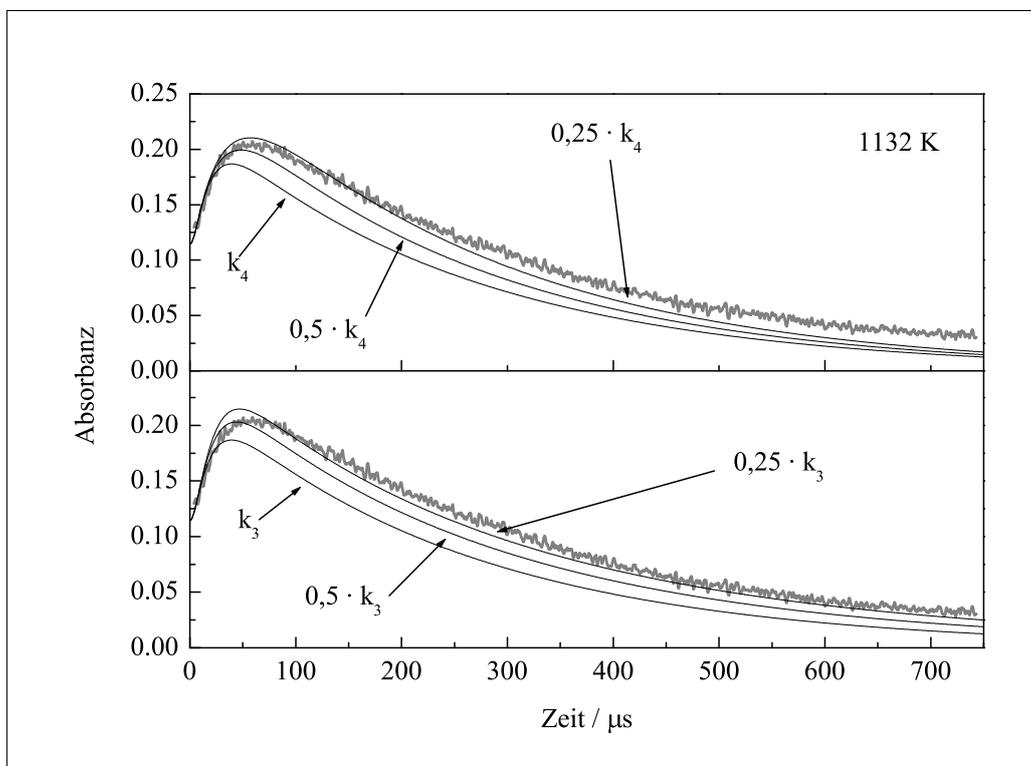


Abbildung 5.12: Simulationen mit Korrekturen von k_1 und k_4 bzw. k_1 und k_3

Abb. 5.12 zeigt für eine vorgegebene Geschwindigkeitskonstante k_2 die Größenordnungen, um die die Geschwindigkeitskonstanten k_3 und k_4 jeweils geändert werden müssten, um die experimentellen Daten ungefähr wiedergeben zu können. An diesem Beispiel wird ebenfalls deutlich, daß sich diese Änderungen voneinander leicht unterscheiden und eine exakte Anpassung nur durch eine kombinierte Variation erreicht werden kann. Während sich eine Änderung von k_4 auch auf die Krümmung auswirkt, wird die Simulation durch eine Änderung von k_3 beinahe nur parallel verschoben.

Um mit einer systematischen Auswertung fortzufahren und einen Vergleich mit experimentellen Ergebnissen von Troe zu ermöglichen [Troe69], wurde die damals entwickelte Methode eingesetzt (Nomenklatur im Folgenden aus [Troe69]). Dazu wurde aus jedem Signal der Zeitpunkt abgelesen, an dem das Maximum der Zusatzabsorption erreicht war, und durch den zu diesem Zeitpunkt noch vorliegenden Bruchteil α_{max} an H_2O_2 angegeben. Dieser Wert

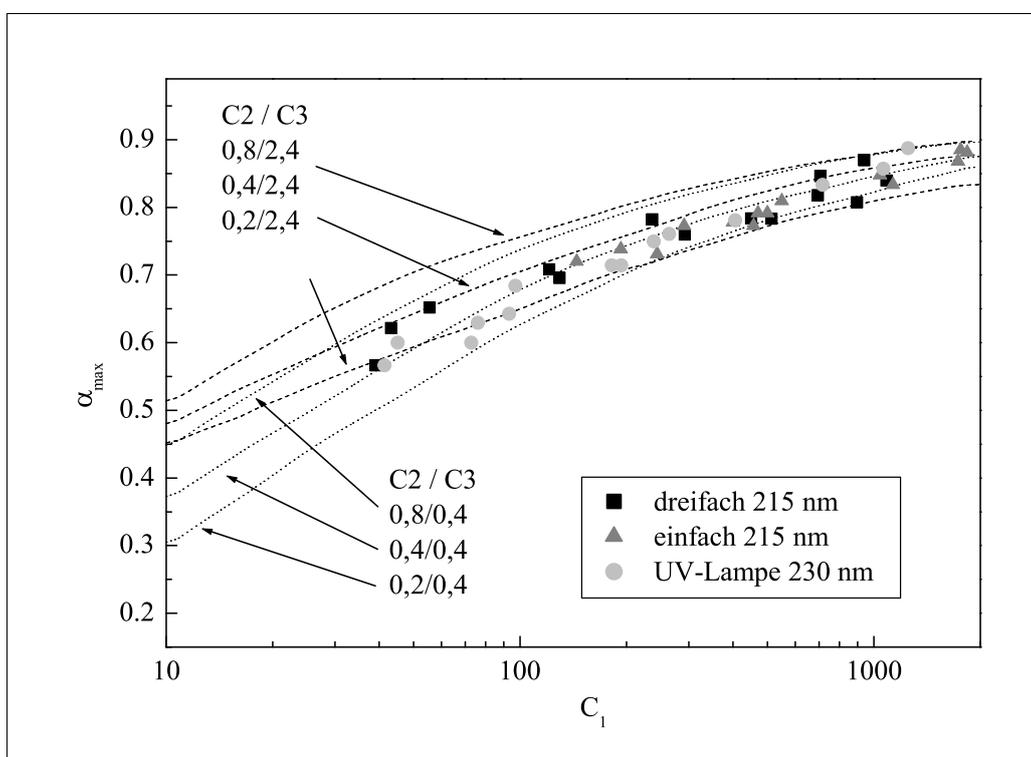
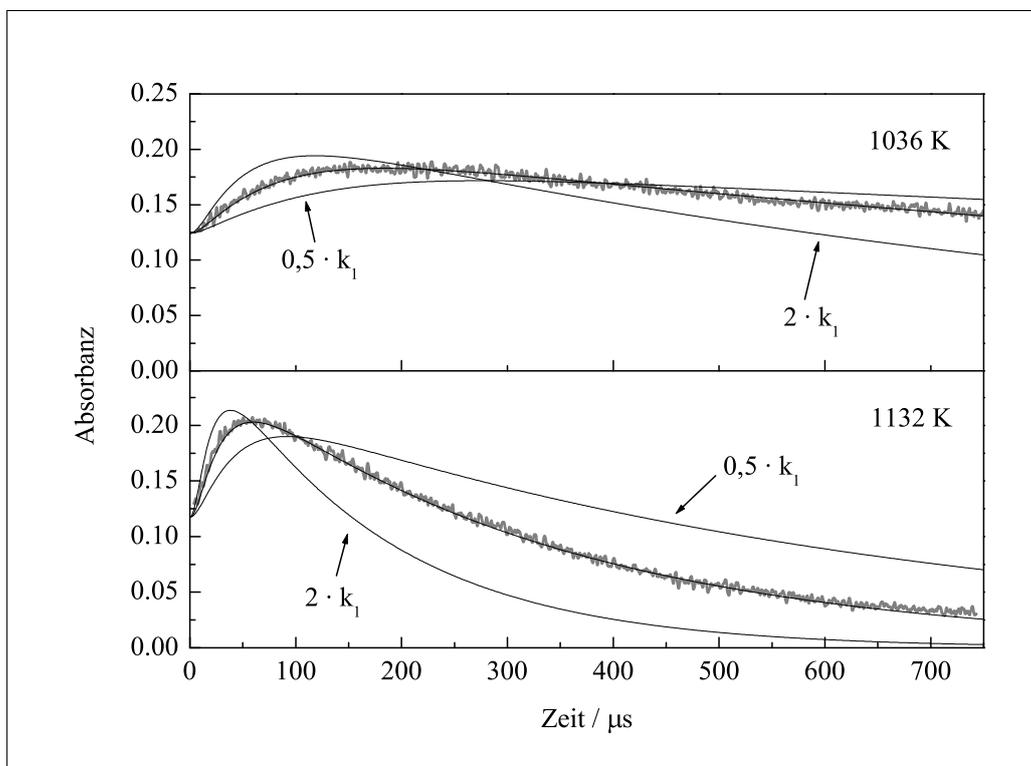


Abbildung 5.13: Zeitpunkt der maximalen HO_2 -Konzentration im H_2O_2 -Zerfall ($\alpha_{max} = [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ zur Zeit des HO_2 -Maximums, $C_1 = (k_2 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]) / (k_1 \cdot [\text{Ar}])$, $C_2 = k_4/k_2$, $C_3 = k_3/k_2$, Meßpunkte eingetragen mit $k_2 = 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

wurde dann gegen die dimensionslose Variable $C_1 = (k_2 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]) / (k_1 \cdot [\text{Ar}])$ aufgetragen. Für die Geschwindigkeitskonstante k_2 der Reaktion der OH-Radikale mit H_2O_2 wurde wie in [Tro69] der Wert $5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ eingesetzt, für die Konzentrationen die jeweiligen experimentellen Bedingungen und für k_1 die an die Experimente angepaßte Geschwindigkeitskonstante des H_2O_2 -Zerfalls. Abb. 5.13 zeigt in einer solchen reduzierten Auftragung die gute Übereinstimmung aller drei Datensätze.

Die Kurven entsprechen numerisch berechneten Verläufen von α_{max} bei verschiedenen Verhältnissen der Geschwindigkeitskonstanten der Folgereaktionen zueinander [Tro69], die den Bereich der α_{max} -Werte der Experimente sowohl dieser Arbeit als auch der von Troe abdecken. Die Quotienten sind

Abbildung 5.14: Sensitivitätsanalyse der Simulationen auf k_1

definiert als $C_2 = k_4/k_2$, wobei k_4 die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion der HO₂-Radikale untereinander beschreibt, und $C_3 = k_3/k_2$, mit k_3 als Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von OH- mit HO₂-Radikalen. Obwohl bei der Berechnung der α_{max} -Werte weder eine Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k_2 der ersten Folgereaktion noch eine temperaturabhängige Änderung der möglichen Verhältnisse berücksichtigt worden war, wird auch hier der weite Bereich der möglichen Variationen dieser Verhältnisse bzw. der drei Parameter k_2 , k_3 und k_4 bei der oben beschriebenen Anpassung der Experimente deutlich.

Bei der Einführung der Verhältnisse C_2 und C_3 als Parameter bei der numerischen Integration des Differentialgleichungssystems und der Simulation, erwies sich der Quotient C_3 wie erwartet als sinnvolle Variable, während C_2 verworfen werden mußte. Bei festgelegtem Verhältnis C_3 , also der ersten HO₂-verbrauchenden und der HO₂-bildenden Reaktion, wirkt sich eine

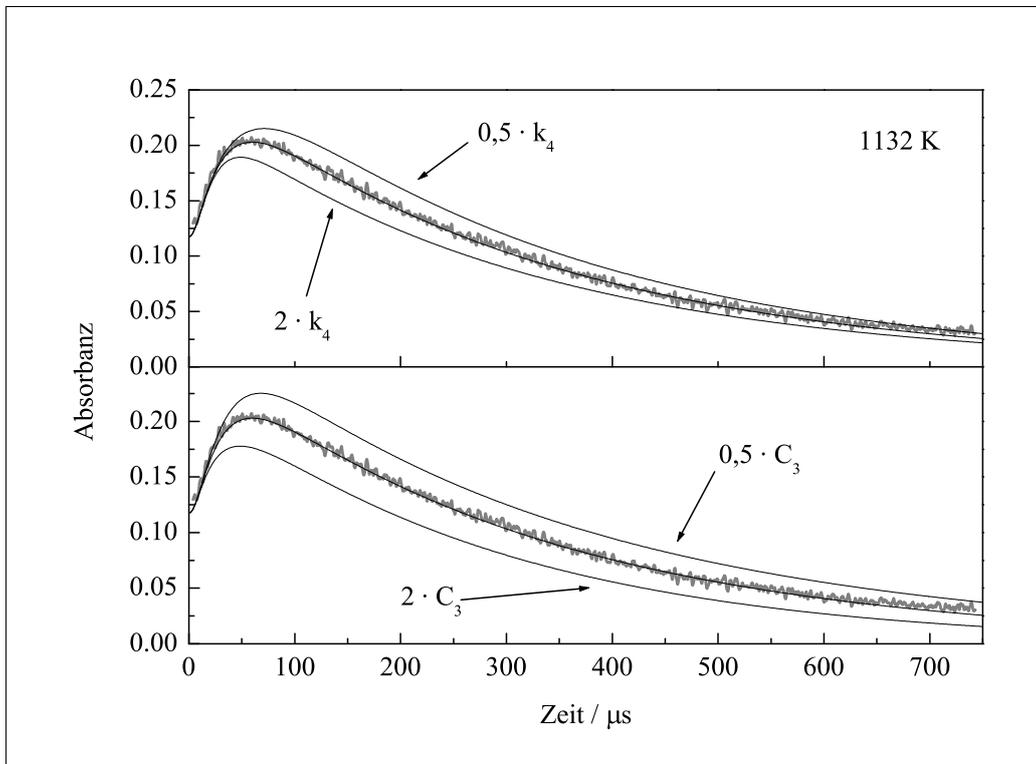


Abbildung 5.15: Sensitivitätsanalysen der Simulationen auf k_4 bzw. C_3

Variation der Geschwindigkeitskonstanten k_2 der HO_2 -bildenden Reaktion um einen Faktor zwei überhaupt nicht auf das simulierte Profil aus. Dies gilt für alle drei Datensätze über den gesamten in dieser Arbeit experimentell zugänglichen Temperaturbereich, sowohl für einen konstanten Wert von $5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für k_2 [Tro69] als auch für das temperaturabhängige k_2 aus [Hippler95].

Die Absorptions-Zeit-Profile sind bei den hier vorliegenden experimentellen Bedingungen damit bei Annahme eines k_2 in der Größenordnung von $\sim 10^{12} - 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ nicht auf diese Geschwindigkeitskonstante sensitiv. Somit reduziert sich die Anzahl der noch zu bestimmenden bzw. der aus diesen Profilen bestimmbaren Parameter auf das Verhältnis C_3 und die Geschwindigkeitskonstante k_4 .

In den Abbildungen 5.14 und 5.15 ist die Sensitivität dieser Anpassungen auf die drei Parameter k_1 , k_4 und C_3 dargestellt. Deutlich werden die un-

terschiedlichen Empfindlichkeiten der Profile auf den H_2O_2 -Zerfall einerseits und das Verhältnis C_3 der ersten HO_2 -verbrauchenden zur HO_2 -bildenden Reaktion bzw. die Reaktion der HO_2 -Radikale miteinander (R_4). Neben einer ausgeprägten und charakteristischen Sensitivität gegenüber k_1 , reagieren die Simulationen sehr ähnlich auf Änderungen von k_4 und C_3 . Allerdings läßt sich die Reaktion $\text{HO}_2 + \text{HO}_2$ in dem Bereich, in dem die HO_2 -Konzentration hoch ist, anhand der Krümmung bestimmen, während das Verhältnis C_3 am Ende des Profils angepaßt werden kann. Dort hat die HO_2 -Konzentration so weit abgenommen, daß die Reaktion der HO_2 -Radikale (R_4) keine Rolle mehr spielt.

Die Ergebnisse dieser Auswertung sind in den Abbildungen 5.16 und 5.17 dargestellt. In den großen Abweichungen des Verhältnisses $C_3 = k_3/k_2$ von Experiment zu Experiment spiegelt sich die Unsicherheit in der Bestimmung

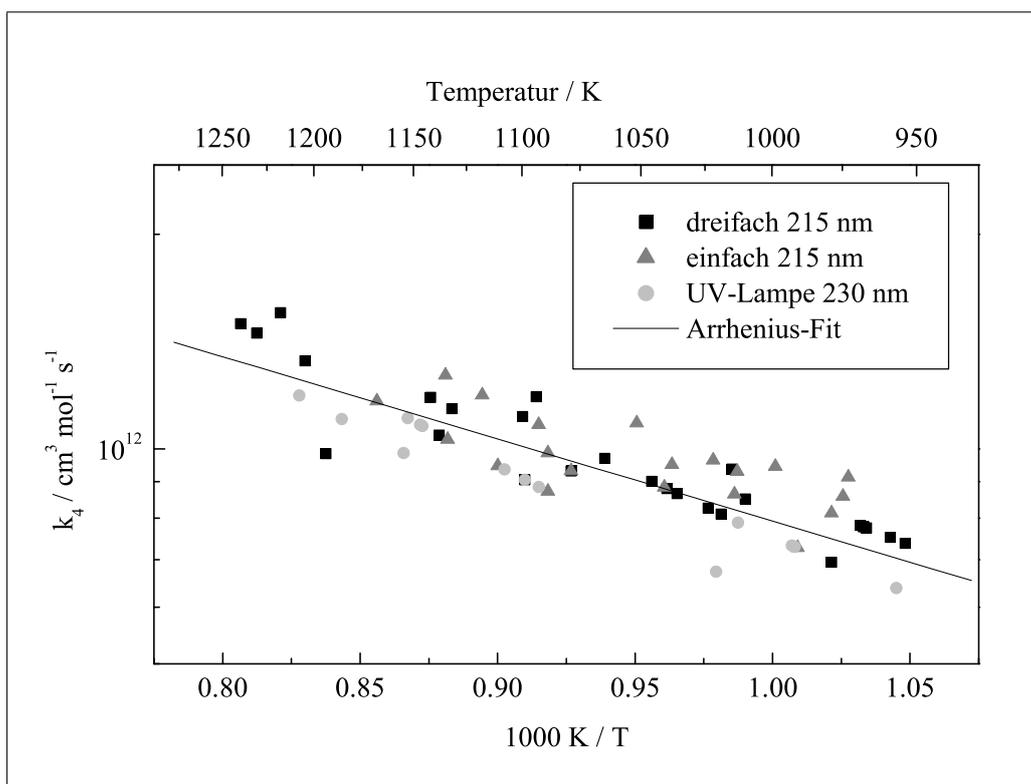


Abbildung 5.16: Arrhenius-Auftragung von k_4

dieses Parameters wider (Abb. 5.17). C_3 kann durch folgende einfache Exponentialfunktion wiedergegeben werden:

$$C_3 = c_0 + A \cdot \exp \left[-\frac{T/K - 950}{B} \right]$$

$$\text{mit } c_0 = 2,99 \pm 0,21$$

$$A = 2,75 \pm 0,33$$

$$B = 62,4 \pm 19,4$$

Die ermittelten Werte für C_3 weichen um weniger als 50 % von diesem Ausdruck ab. Dahingegen konnte die Geschwindigkeitskonstante k_4 , hier in der *Arrhenius*-Auftragung dargestellt, sehr genau bestimmt werden (Abb. 5.16). Die experimentellen Abweichungen von der *Arrhenius*-Geraden betragen weniger als 20 %:

$$k_4 = 10^{13,05 \pm 0,06} \cdot \exp[-(2653 \pm 159) \text{ K}/T] \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

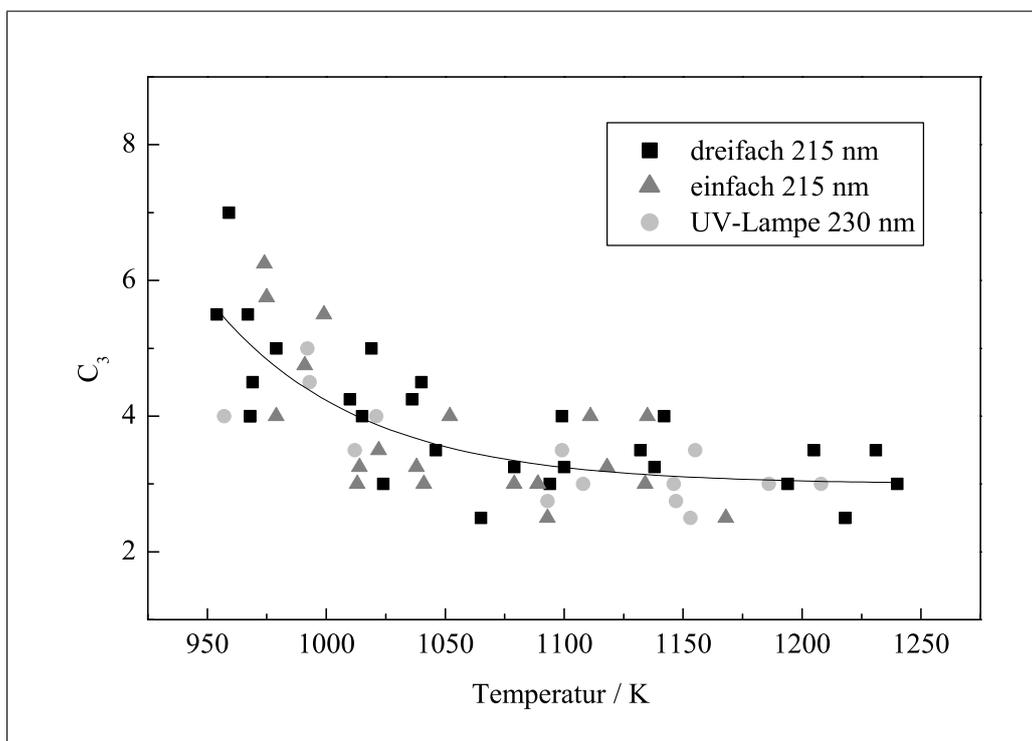


Abbildung 5.17: Auftragung von C_3

Kapitel 6

Druckabhängigkeit der H_2O_2 -Dissoziation

6.1 Experimentelle Ergebnisse

Die in Kap. 5.3 beschriebene Korrektur der H_2O_2 -Zerfallskonstanten k_1 um einen Faktor von ungefähr zwei, die sich nach Überprüfung der Temperatur- und Konzentrationsbestimmung der Experimente dieser Arbeit bestätigte, motivierte die Messungen bei 290 nm. Diese wurden mit derselben Anordnung wie die Messungen bei 230 nm durchgeführt (Abb. 4.19 b). Da das HO_2 -Radikal bei dieser Wellenlänge nicht mehr absorbiert, beobachtet man nur den Zerfall des Wasserstoffperoxids. Obwohl der Absorptionskoeffizient des H_2O_2 bei dieser Wellenlänge bereits sehr klein ist, kann durch die hohe Lampenintensität ein ausreichendes Signal-Rausch-Verhältnis erzielt werden. In Abb. 6.1 sind drei Signale dieser Serie bei etwa 4 bar dargestellt. Der Einfüllvorgang wurde auch bei dieser Reihe von Experimenten bei einer Laserwellenlänge von 215 nm und neunfachem Durchgang aufgezeichnet, so daß die Konzentration bestimmt und die Zersetzung beobachtet werden konnte.

Die Auswertung erfolgte zunächst wieder mit Hilfe der Simulation des Mechanismus aus vier Reaktionen, bei der nur die Zerfallskonstante angepaßt wurde, auf die das Konzentrations-Zeit-Profil des H_2O_2 allein sensitiv ist. Die Si-

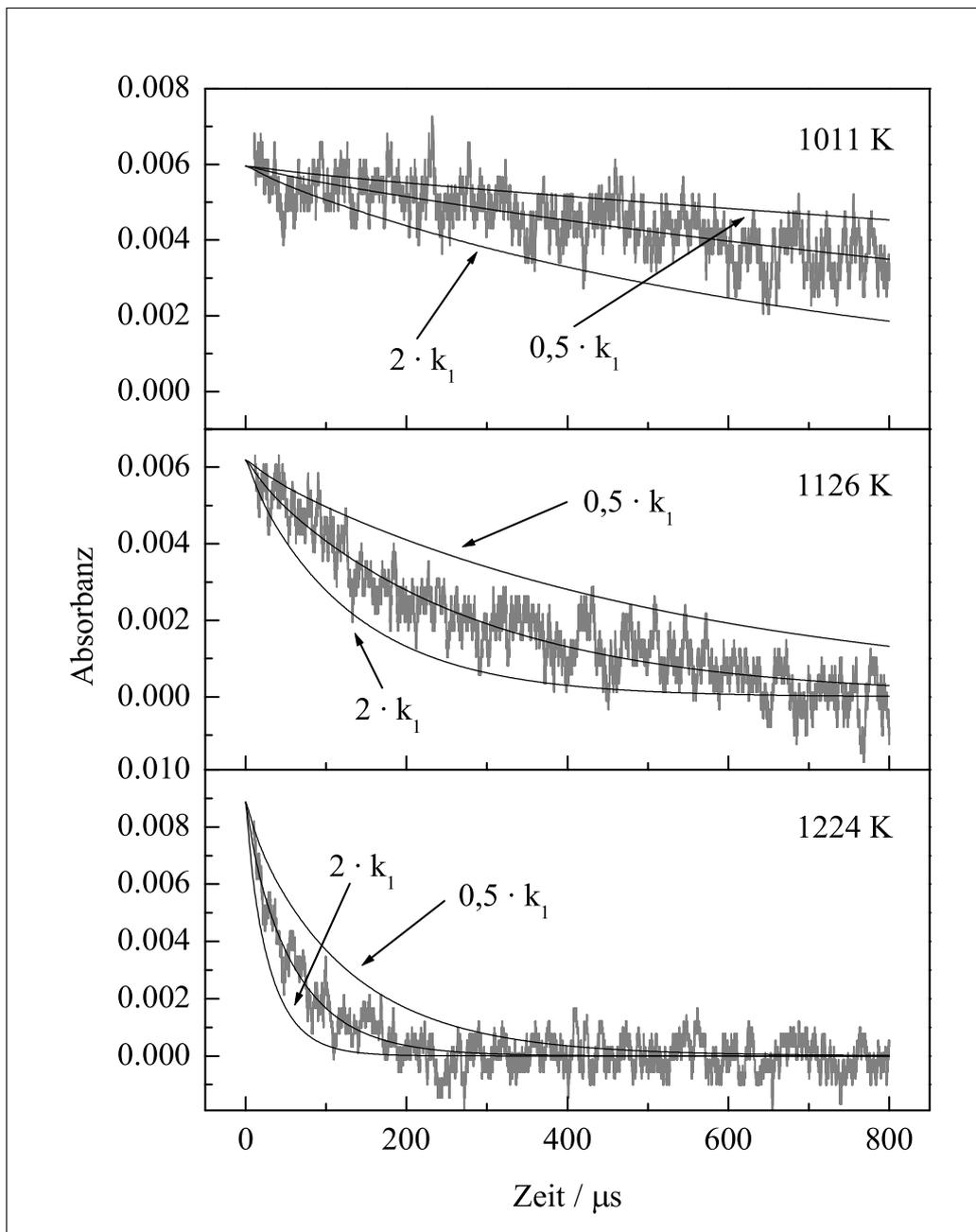


Abbildung 6.1: Signale und Anpassung der Messungen bei 290 nm und 4 bar.

mulationen und die Empfindlichkeit des Profils auf Änderungen der Zerfallskonstanten k_1 sind ebenfalls in Abb. 6.1 dargestellt. Trotz des im Vergleich mit den bisher gezeigten Profilen viel kleineren Signal-Rausch-Verhältnisses

gelingt aufgrund der eindeutigen Empfindlichkeit eine sehr gute Anpassung an das Profil. Auch die *Arrhenius*-Auftragung der so ermittelten Zerfallskonstanten verdeutlicht, wie genau k_1 mit dieser Detektionsmethode bestimmt werden kann (Abb. 6.2).

Das Differentialgleichungssystem, das sich aus dem Mechanismus der vier Reaktionen ergibt, kann für die Konzentrationsänderung des H_2O_2 unter der Annahme der *Quasistationarität* für die Konzentrationen der OH- und der HO_2 -Radikale auch analytisch behandelt werden:

$$\frac{d[\text{OH}]}{dt} = 0 = 2k_1[\text{Ar}][\text{H}_2\text{O}_2] - k_2[\text{OH}][\text{H}_2\text{O}_2] - k_3[\text{OH}][\text{HO}_2] \quad (6.1)$$

$$\frac{d[\text{HO}_2]}{dt} = 0 = k_2[\text{OH}][\text{H}_2\text{O}_2] - k_3[\text{OH}][\text{HO}_2] - 2k_4[\text{HO}_2]^2 \quad (6.2)$$

Aus diesen *Quasistationaritäts*-Annahmen ergibt sich für den H_2O_2 -Zerfall ein Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung, dessen Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{eff}} = 2k_1$ entspricht:

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = -k_1[\text{Ar}][\text{H}_2\text{O}_2] - k_2[\text{OH}][\text{H}_2\text{O}_2] + k_4[\text{HO}_2]^2 \quad (6.3)$$

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = -2k_1[\text{Ar}][\text{H}_2\text{O}_2] = -k_{\text{eff}}[\text{Ar}][\text{H}_2\text{O}_2] \quad (6.4)$$

Die Auswertung der Konzentrations-Zeit-Profile mit Hilfe der nach Integration von Gl. 6.4 erhaltenen Gl. 6.5 ergab dasselbe Ergebnis wie die Simulation des gesamten Mechanismus und bestätigte damit die Korrektur der H_2O_2 -Zerfallskonstanten k_1 .

$$\ln [\text{H}_2\text{O}_2]_t = \ln [\text{H}_2\text{O}_2]_0 - 2k_1[\text{Ar}]t \quad (6.5)$$

Obwohl in früheren Arbeiten keine Druckabhängigkeit des unimolekularen H_2O_2 -Zerfalls für Drücke kleiner 10 atm festgestellt wurde [Meyer68, Troe69], gab die Korrektur der Geschwindigkeitskonstanten Anlaß zu weiteren Messungen bei verschiedenen Drücken. Ziel dieser Messungen war die Überprüfung der bisher gültigen Annahme, daß bei 4 bar bereits der Niederdruckgrenzwert erreicht sei, sowie die Untersuchung einer eventuell nachweisbaren Druckabhängigkeit.

Dazu wurden zwei weitere Meßreihen ausgeführt, eine bei ungefähr 15 bar – ebenfalls hinter reflektierten Stoßwellen – und eine weitere bei ungefähr 1 bar – hinter einfallenden Stoßwellen, um niedrigere Drücke erreichen zu können. Da die in der zweiten Reihe von Experimenten zu erwartenden Signale aufgrund des kleineren Drucks und damit der kleineren Konzentrationen eine zuverlässige Auswertung in Frage stellten, wurde das Rohr bei einer Sättigertemperatur von 25 °C befüllt. Damit konnten die Konzentrationen in den 1 bar-Experimenten auf bis zu 1 % H_2O_2 in Ar erhöht werden, was eine dementsprechend große Temperaturkorrektur von 10 K erforderte.

$$k_1^{1 \text{ bar}} = 10^{16,36 \pm 0,23} \cdot \exp[-(21962 \pm 608) \text{ K}/T] \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_1^{4 \text{ bar}} = 10^{15,80 \pm 0,18} \cdot \exp[-(21168 \pm 456) \text{ K}/T] \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_1^{15 \text{ bar}} = 10^{14,90 \pm 0,20} \cdot \exp[-(19330 \pm 504) \text{ K}/T] \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Die Ergebnisse der drei Serien sind in Abb. 6.2 dargestellt. Die *Arrhenius*-Auftragung zeigt nicht nur die nach [Meyer68] erwartete ausgeprägte Druckabhängigkeit zwischen den 15 bar- und den 4 bar-Messungen, sondern auch einen deutlichen Unterschied zwischen den Experimenten bei 4 bar und bei 1 bar. Erkennbar sind auch die leicht verschobenen Temperaturfenster, die für eine zuverlässige Auswertung bei den verschiedenen Drücken zur Verfügung stehen. Sie werden jeweils bei niedrigen Temperaturen durch einen nicht ausreichend erkennbaren und bei hohen Temperaturen durch einen zu „schnellen“ Abfall des Signals begrenzt.

Die im Vergleich zu den 4 bar-Messungen etwas größeren Abweichungen sind auf Störungen zurückzuführen, die durch die Stoßwellen selber hervorgerufen werden. Einerseits wurde für die Experimente bei hohen Drücken eine stärkere Membran eingesetzt (0,3 mm), die erst bei entsprechend höherem Druck zum Bersten gebracht werden kann, so daß mechanische Schwingungen, die vom Rohr über den Laborboden auf den optischen Tisch übertragen werden, wieder sichtbar werden können. Andererseits führen auch entsprechend hohe Stoßwellengeschwindigkeiten, die nötig sind, um hinter einfallenden Stoßwellen Temperaturen oberhalb 1000 K zu erreichen, zu größeren mechanischen Störungen der Detektionsoptik.

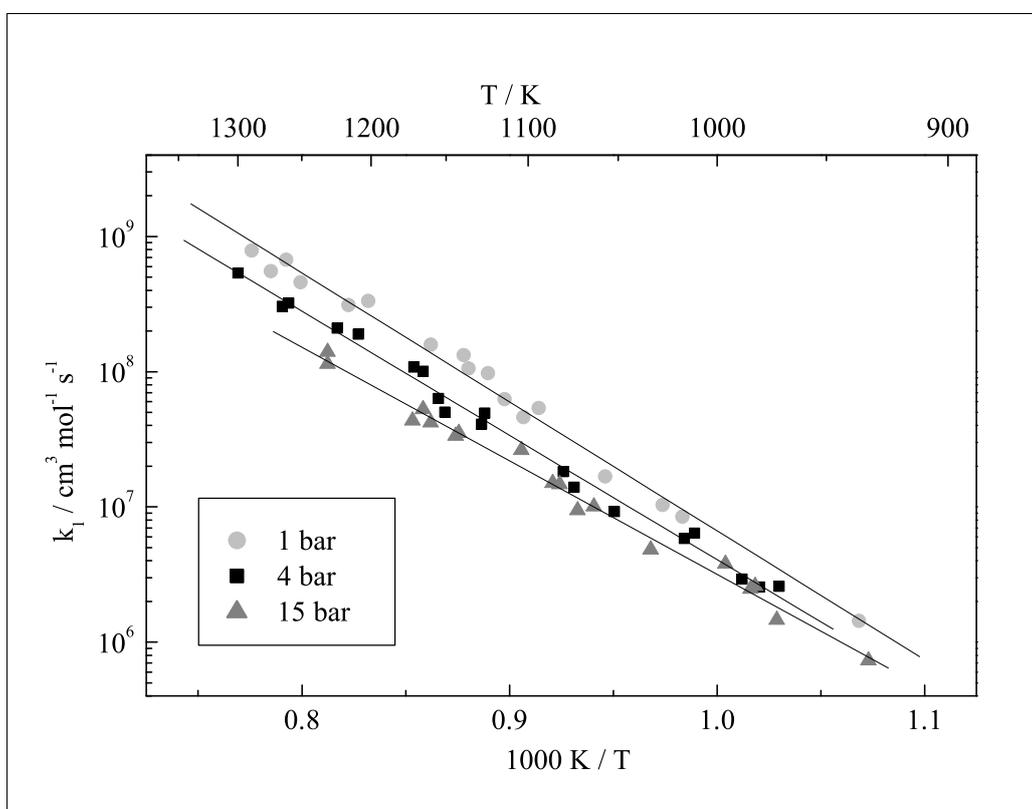
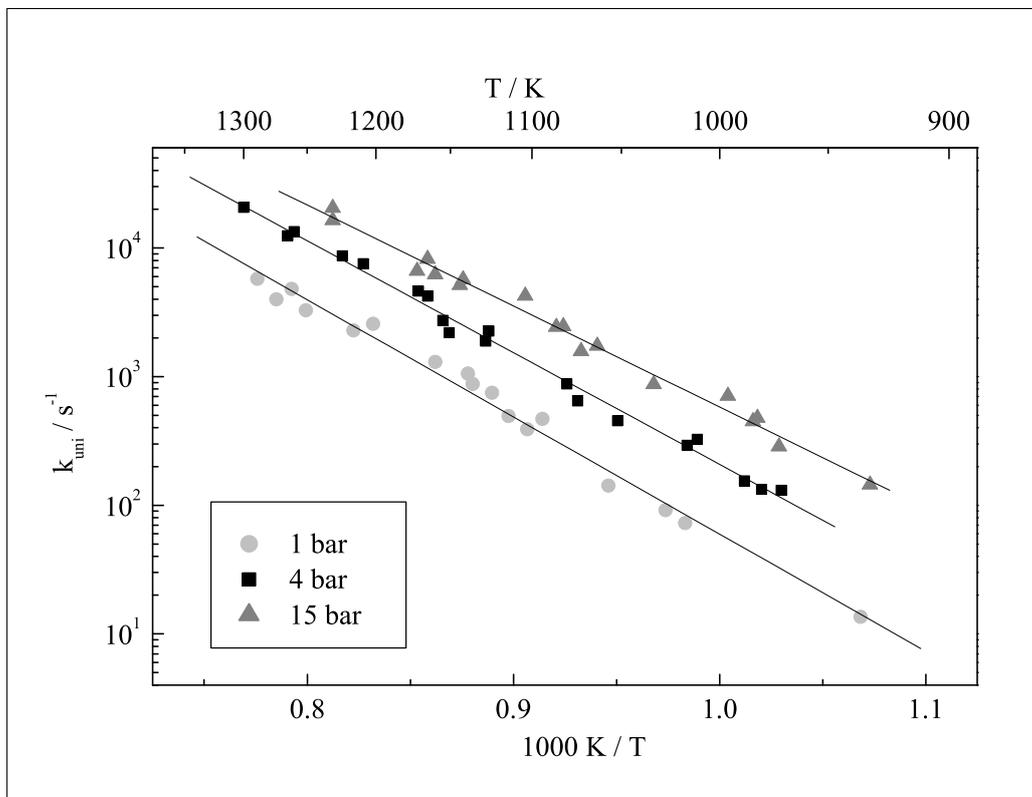


Abbildung 6.2: Arrhenius-Auftragung von k_1 bei 1, 4, und 15 bar

In der Auftragung in Abb. 6.2 ist für den Zerfall von Wasserstoffperoxid ein Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung zugrunde gelegt, d. h. daß H_2O_2 und Ar als Reaktionspartner betrachtet werden und somit beide Konzentrationen explizit eingehen. Diese Auftragung wird bevorzugt, wenn der *Niederdruckbereich* bzw. der Beginn des *Fall-Off*-Bereichs dargestellt wird. Die Druckabhängigkeit wird in der Weise sichtbar, daß die Geschwindigkeitskonstanten der Messungen zu kleineren Drücken hin ansteigen und schließlich den *Niederdruckgrenzwert* erreichen.

Eine andere (oft für Experimente in der Nähe des *Hochdruckbereichs* gebräuchlichere) Darstellung ist in Abb. 6.3 gezeigt. Hier wird eine unimolekulare Reaktion mit einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung vorgegeben, und die Auswertung erfolgt ohne Berücksichtigung der Konzentration des Badgases. In dieser Auftragung werden die Geschwindigkeitskonstanten zu

Abbildung 6.3: *Arrhenius*-Auftragung von k_{uni} bei 1, 4, und 15 bar

höheren Drücken hin größer, bis sie schließlich den *Hochdruckgrenzwert* erreichen.

Aus dieser Auftragung bzw. Auswertung, die für das Erstellen von *Fall-Off*-Kurven, die im nächsten Kapitel beschrieben werden, von Bedeutung ist, ergeben sich die folgenden *Arrhenius*-Ausdrücke:

$$k_{\text{uni}}^{1 \text{ bar}} = 10^{10,88 \pm 0,24} \cdot \exp[-(20972 \pm 633) \text{ K}/T] \text{ s}^{-1}$$

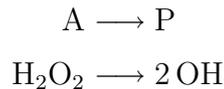
$$k_{\text{uni}}^{4 \text{ bar}} = 10^{11,01 \pm 0,17} \cdot \exp[-(20014 \pm 433) \text{ K}/T] \text{ s}^{-1}$$

$$k_{\text{uni}}^{15 \text{ bar}} = 10^{10,61 \pm 0,20} \cdot \exp[-(18078 \pm 497) \text{ K}/T] \text{ s}^{-1}$$

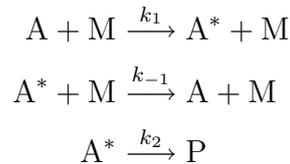
Die Experimente bei 4 bar bestätigten die Ergebnisse der im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Messungen und wurden in die abschließende Ermittlung des *Arrhenius*-Ausdrucks für k_1 bei 4 bar einbezogen (vgl. Kap. 8.2).

6.2 Unimolekularer Zerfall von H₂O₂

Unimolekulare Reaktionen verlaufen ganz allgemein von einem Edukt A zu einem Produkt P, also bei dem hier untersuchten System vom Wasserstoffperoxid in zwei Hydroxylradikale.



Die Bedeutung von Stößen für die Kinetik unimolekularer Reaktionen erkannte bereits Lindemann, der 1922 eine stoßinduzierte Energieübertragung zur Aktivierung und Desaktivierung des Edukts vor der eigentlichen Reaktion zum Produkt einführte [Lindemann22]:



Dabei ist A* das aktivierte Eduktmolekül, das genügend Energie besitzt, um zu den Produkten zu reagieren. M ist ein inerte Stoßpartner, der durch Stöße sowohl aktivieren als auch desaktivieren kann. Unter der Annahme, daß der Einfluß des Badgases M nur auf die Aktivierung bzw. Desaktivierung beschränkt bleibt und daß jeder Stoß zwischen A und M zur Aktivierung bzw. jeder zwischen A* und M zur Desaktivierung führt, kann das Geschwindigkeitsgesetz für die unimolekulare Reaktion von A zu P aufgestellt werden.

Wird für A* *Quasistationarität* angenommen, ergibt sich für die Konzentration von A ein Geschwindigkeitsgesetz mit einer unimolekularen Geschwindigkeitskonstante k_{uni} :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[M][A] + k_{-1}[M][A^*] \quad (6.6)$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -\frac{k_1 k_2 [M]}{k_2 + k_{-1}[M]} \cdot [A] \quad \text{mit} \quad (6.7)$$

$$k_{\text{uni}} = \frac{k_1 k_2 [M]}{k_2 + k_{-1}[M]} \quad (6.8)$$

Diese Theorie stellt die Grundlage aller bis heute entwickelten Theorien zur Beschreibung unimolekularer Reaktionen dar. Mit der Konkurrenz zwischen stoßinduzierter Aktivierung und Desaktivierung kann vor allem der bei diesen Reaktionen beobachtbare Übergang von einer Reaktion zweiter Ordnung bei niedrigen Drücken zu einer Reaktion erster Ordnung bei hohen Drücken erklärt werden.

Bei hohen Drücken ($[M] \rightarrow \infty$) sind Stoßaktivierung und Stoßdesaktivierung so schnell, daß der Reaktionsschritt zum Produkt für die Gesamtreaktion geschwindigkeitsbestimmend wird. Daraus folgt ein von der Badgaskonzentration unabhängiges Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung mit dem *Hochdruckgrenzwert* k_∞ :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_\infty[A] \quad \text{mit} \quad \lim_{[M] \rightarrow \infty} k_{\text{uni}} = k_\infty = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \quad (6.9)$$

Bei kleinen Drücken ($[M] \rightarrow 0$) dagegen wird der Aktivierungsschritt geschwindigkeitsbestimmend, da zur Desaktivierung immer weniger Stoßpartner zur Verfügung stehen. Es ergibt sich ein Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung mit dem *Niederdruckgrenzwert* k_0 :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_0[A] \quad \text{mit} \quad \lim_{[M] \rightarrow 0} k_{\text{uni}} = k_0 = k_1[M] \quad (6.10)$$

Eine doppelt logarithmische Auftragung der unimolekularen Geschwindigkeitskonstante k_{uni} gegen den Druck bzw. die Badgaskonzentration zeigt ein solches Verhalten (Abb. 6.4). Der Übergang vom *Niederdruckbereich* mit einer konstanten Steigung in den *Hochdruckbereich* mit einer konstanten Geschwindigkeit wird als *Fall-Off-Bereich* bezeichnet. In der Literatur wird k_{uni} für den *Fall-Off-Bereich* häufig nur durch die in Experimenten meßbaren Grenzwerte k_0 und k_∞ angegeben (Gl. 6.11). Oftmals wird auch eine „reduzierte Darstellung“ gewählt (Gl. 6.12):

$$k_{\text{uni}} = \frac{k_0 k_\infty}{k_\infty + k_0} \quad \text{bzw.} \quad (6.11)$$

$$\frac{k_{\text{uni}}}{k_\infty} = \frac{k_0/k_\infty}{1 + k_0/k_\infty} \quad (6.12)$$

Das in Experimenten beobachtete Verhalten weicht von dem theoretisch vorhergesagten jedoch ab, da das Lindemann-Modell davon ausgeht, daß die zur Anregung erforderliche Energie in einem einzigen starken Stoß übertragen wird. Tatsächlich spielen jedoch auch schwächere Stöße eine entscheidende Rolle. Sind mehrere solcher Stöße notwendig, um die Reaktionsschwelle zu erreichen, ruft die so verringerte Stoßeffectivität eine Verbreiterung der *Fall-Off*-Kurve hervor.

Für die exakte Beschreibung unimolekularer Reaktionen ist die Betrachtung der einzelnen Energieniveaus des Edukts, genauer deren Be- und Entvölkerung durch aktivierende bzw. desaktivierende Stöße und durch die Reaktion zu berücksichtigen. Die zeitliche Entwicklung der Besetzung eines Energieniveaus g_i kann durch die sog. Mastergleichung beschrieben werden:

$$\frac{dg_i}{dt} = [M] \cdot \sum_j [g_j k(E_i, E_j) - g_i k(E_j, E_i)] - g_i k(E_i) \quad (6.13)$$

mit $k(E_i, E_j)$ = Geschwindigkeitskonstante des stoßinduzierten
Übergangs von der Energie E_j zu Energie E_i
[M] = Konzentration des Stoßpartners

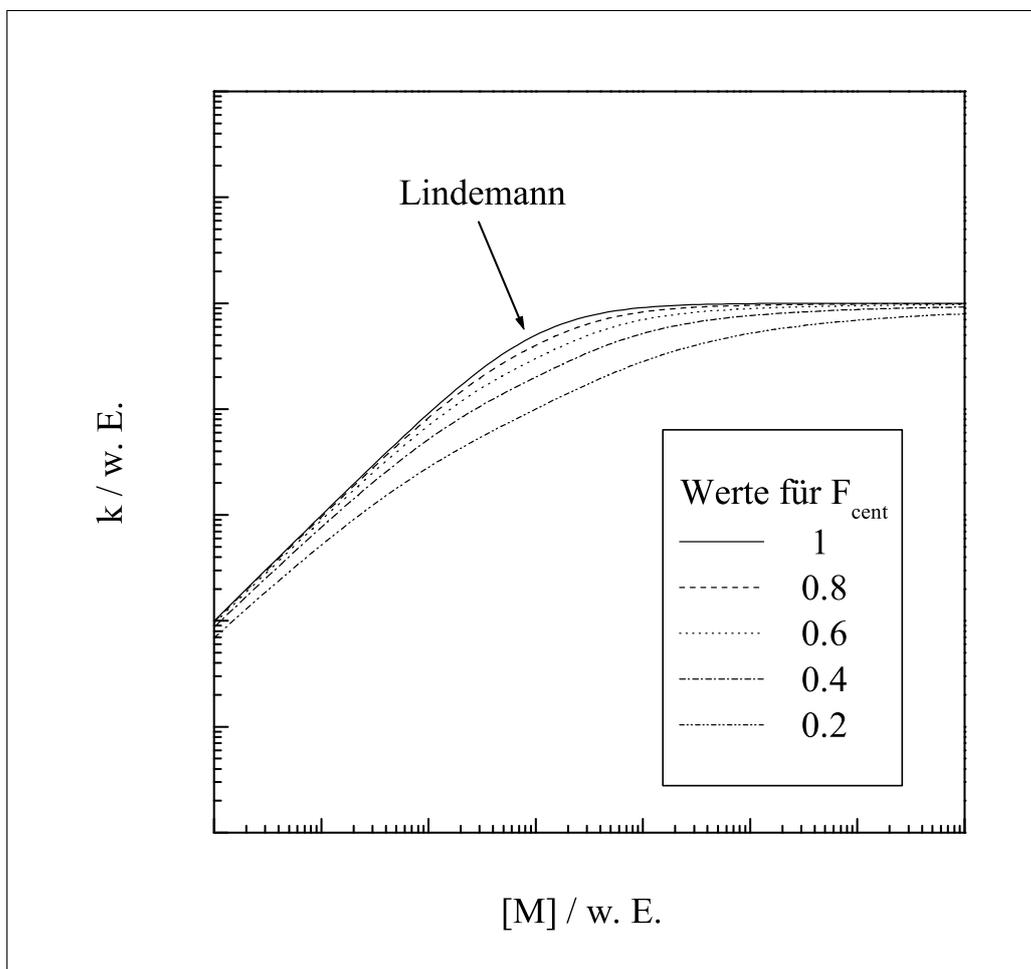
Die unimolekulare Geschwindigkeitskonstante k_{uni} wird aus der Summation über alle Niveaus i erhalten.

Zur Beschreibung der sich daraus ergebenden *Fall-Off*-Kurven wurde von Troe ein „Verbreiterungsfaktor“ F_{cent} eingeführt, mit dem Gleichungen 6.11 bzw. 6.12 erweitert werden. Durch diese Erweiterung um den Parameter F_{cent} läßt sich das experimentelle Verhalten besser wiedergeben:

$$k_{\text{uni}} = \frac{k_0 k_\infty}{k_\infty + k_0} \cdot F_{\text{cent}}^{\left[1 + (\log(k_0/k_\infty)/N)^2\right]^{-1}} \quad \text{bzw.} \quad (6.14)$$

$$\frac{k_{\text{uni}}}{k_\infty} = \frac{k_0/k_\infty}{1 + k_0/k_\infty} \cdot F_{\text{cent}}^{\left[1 + (\log(k_0/k_\infty)/N)^2\right]^{-1}} \quad \text{mit} \quad (6.15)$$

$$N = 0,75 - 1,27 \cdot \log(F_{\text{cent}}) \quad (6.16)$$

Abbildung 6.4: Einfluß von F_{cent} auf die Form der *Fall-Off*-Kurve

In Abb. 6.4 sind mehrere *Fall-Off*-Kurven mit verschiedenen Werten für F_{cent} zu sehen. Für einen Wert von $F_{cent} = 1$ erhält man den Lindemann-Ausdruck. Für kleinere Werte ($0 < F_{cent} \leq 1$) wird der Übergangsbereich entsprechend den experimentellen Beobachtungen „verbreitert“.

Der F_{cent} -Parameter setzt sich nach Gl. 6.17 aus zwei Teilen für starke Stöße (F_{cent}^{SC}) und schwache Stöße (F_{cent}^{WC}) zusammen. Der Verbreiterungsfaktor für starke Stöße F_{cent}^{SC} kann aus Moleküldaten (Zustandssummen und Oszillatoranzahl) in Anlehnung an die RRKM-Theorie mit Hilfe sog. „Kassel-Parameter“ S_K und B_T berechnet werden. Für den Anteil der schwachen Stöße F_{cent}^{WC} wird die Stoßeffectivität β_c über die mittlere pro Stoß übertragene

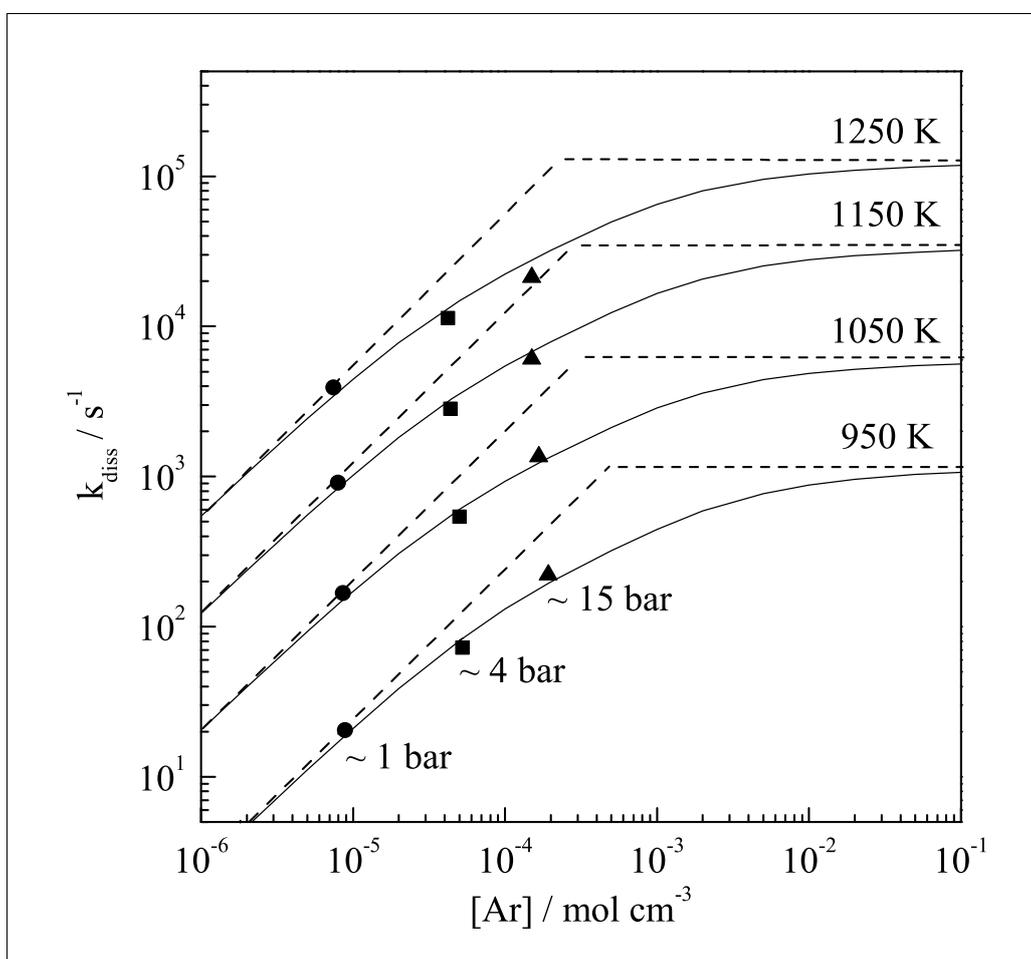


Abbildung 6.5: *Fall-Off*-Kurven für den unimolekularen H_2O_2 -Zerfall. Die eingezeichneten Daten wurden für die angegebenen Temperaturen nach dem ermittelten *Arrhenius*-Ausdruck berechnet.

Energie $\langle \Delta E \rangle$ abgeschätzt. Da der für die *Fall-Off*-Kurven in dieser Arbeit verwendete Verbreiterungsfaktor F_{cent} aus [Brouwer87] entnommen werden konnte, wird an dieser Stelle bezüglich der Berechnung dieser Parameter auf die Literatur verwiesen [Troee77a, Troee77b, Luther78, Troee81, Cobos85].

$$F_{\text{cent}} = F_{\text{cent}}^{\text{SC}}(S_{\text{K}}, B_{\text{T}}) \cdot F_{\text{cent}}^{\text{WC}}(\beta_{\text{c}}) \quad (6.17)$$

Für die in Kap. 6.1 gezeigten Daten wurden exemplarisch einige *Fall-Off*-Kurven nach Gl. 6.14 berechnet. Der Verbreiterungsfaktor für den unimolekularen Wasserstoffperoxidzerfall wurde für den Temperaturbereich von 200–

1500 K in [Brouwer87] zu $F_{\text{cent}} = 0,5 \pm 0,05$ abgeschätzt. Grundlagen dieser Abschätzung waren Berechnungen für $F_{\text{cent}}^{\text{SC}}$ und $F_{\text{cent}}^{\text{WC}}$ [Troë79, Troë83, Gilbert83].

Als Variable zur Anpassung der Kurven an die experimentellen Ergebnisse diente bei diesem Vorgehen nur der *Hochdruckgrenzwert* k_{∞} . Für k_0 wurde als Näherung $k_{\text{uni}}^{1\text{bar}}$ eingesetzt. Abb. 6.5 zeigt diese *Fall-Off*-Kurven für den in dieser Arbeit zugänglichen Temperaturbereich zusammen mit den experimentellen Ergebnissen aus Kap. 6.1. Die Anpassung der Kurven erfolgte nicht direkt anhand experimenteller Datenpunkte, sondern mittels Geschwindigkeitskonstanten und Argonkonzentrationen, die über die jeweiligen *Arrhenius*-Ausdrücke berechnet wurden. Diese berechneten Werte sind ebenfalls in der Abbildung kenntlich gemacht.

Als Ergebnis dieser Auswertung der druckabhängigen Zerfallskonstanten wurde so ein temperaturabhängiger *Hochdruckgrenzwert* abgeschätzt:

$$k_{\infty} \approx 4 \cdot 10^{11} \cdot \exp[-18690 \text{ K}/T] \text{ s}^{-1}$$

Kapitel 7

Folgereaktionen des H_2O_2 -Zerfalls

7.1 Detektion von OH-Radikalen

Die Experimente der Arbeiten von J. Willner [Willner91] und H. Neunaber [Neunaber95] mit Detektion von OH-Radikalen wurden in einem Stoßwellenrohr ausgeführt, das sich von dem in dieser Arbeit verwendeten im wesentlichen nur durch seine Abmessungen unterscheidet. Der 7,10 m lange Niederdruckteil war aus Aluminium und besaß einen Innendurchmesser von 20 cm. Der Hochdruckteil war aus Edelstahl gefertigt und nur 1,95 m lang. Sein Innendurchmesser betrug 40 cm, verjüngte sich aber auf einem 50 cm langem Übergangsstück auf den Durchmesser des Niederdruckteils. Die Experimente wurden in dieser Apparatur hinter einfallenden Stoßwellen bei Drücken um 0,5 bar durchgeführt.

Für die Messungen der OH-Konzentrations-Zeit-Profile während der H_2O_2 -Pyrolyse wurde ein *cw*-Lasersystem eingesetzt, dessen Wellenlänge auf das Maximum der $Q_1(4)$ -Linie des $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ -Übergangs des OH-Radikals bei ungefähr 308,4 nm abgestimmt wurde. Es bestand aus einem Ar^+ -Laser (Coherent Innova 200), der im „Single-Line“-Betrieb bei 514 nm mit 6 W einen Farbstofflaser (Coherent CR 988-21) pumpte. Dieser Farbstofflaser war als Ringlaser konzipiert und mit einer internen Verdopplungseinheit (mit einem Lithiumiodatkristall) ausgestattet. Mit dem Farbstoff Sulforhodamin B

konnte bei einer Farbstoffwellenlänge von ca. 616 nm auf diese Weise UV-Strahlung um 308 nm im mW-Bereich erzeugt werden.

Ein doppelbrechender Filter und zwei Etalons dienten bei diesem Ring-Laser als frequenzselektive Elemente und ermöglichten das Anschwingen einer einzelnen Resonatormode. Auf diese Weise wurde die für die Linienabsorptionsspektroskopie erforderliche schmale Linienbreite ($\Delta\nu = 1\text{ MHz}$ bei 308 nm) des Laserlichts realisiert und die Wellenlänge exakt auf den gewünschten Übergang abgestimmt. Die Wellenlänge wurde mittels eines Michelson-Interferometers kontrolliert, in dem der Farbstofflaserstrahl mit dem eines He-Ne-Lasers überlagert und „vermessen“ wurde.

Mit Hilfe eines Spiegels, der in die Rohrwand eingelassen war, und zwei auf derselben Rohrseite liegenden Fenster konnte die Absorptionsstrecke des Analysestrahl im Rohrrinnern auf 38 cm erhöht werden. In einer Zweistrahlordnung wurden die Signale I_{Referenz} und I_{Probe} von Photodioden (Hamamatsu S1337-33) aufgenommen und verstärkt. Das über einen Differenzverstärker erzeugte Signal wurde in einem Oszilloskop (LeCroy 9400) aufgezeichnet und über einen Rechner ausgelesen.

Die Absorptionsquerschnitte der OH-Radikale auf der $Q_1(4)$ -Linie wurden sowohl berechnet [Neunaber95] als auch experimentell mit dieser Apparatur bestimmt, nämlich über den Zerfall von HNO_3 [Fraatz90], Benzylalkohol [Frisch94] und Methanol [Hennig00]. Die Berechnungen erfolgten nach der in [Goldman81] beschriebenen Methode anhand von Oszillatorstärken, die aus [Crosley75] stammten. Innerhalb einer Fehlergrenze von 20 % stimmten die für 0,5 bar berechneten Absorptionsquerschnitte mit den experimentellen Ergebnissen überein. Für die Auswertung der experimentellen Daten wurde in dieser Arbeit der für einen Temperaturbereich von 1000 bis 2500 K und einen Druck von 0,5 bar berechnete Wert aus [Neunaber95] eingesetzt:

$$\begin{aligned} \sigma(T, p = 0,5 \text{ bar}) = & (4,17 \cdot 10^{-16} - 3,89 \cdot 10^{-19} \cdot T \\ & + 1,48 \cdot 10^{-22} \cdot T^2 - 2,07 \cdot 10^{-26} \cdot T^3) \text{ cm}^2 \end{aligned}$$

Als Vorbereitung für die Auswertung dienten wiederum Simulationen der OH-Konzentrations-Zeit-Profile und Sensitivitätsanalysen auf die Reaktionen des Pyrolyse-Mechanismus. In Abb. 7.1 sind für drei Temperaturen die

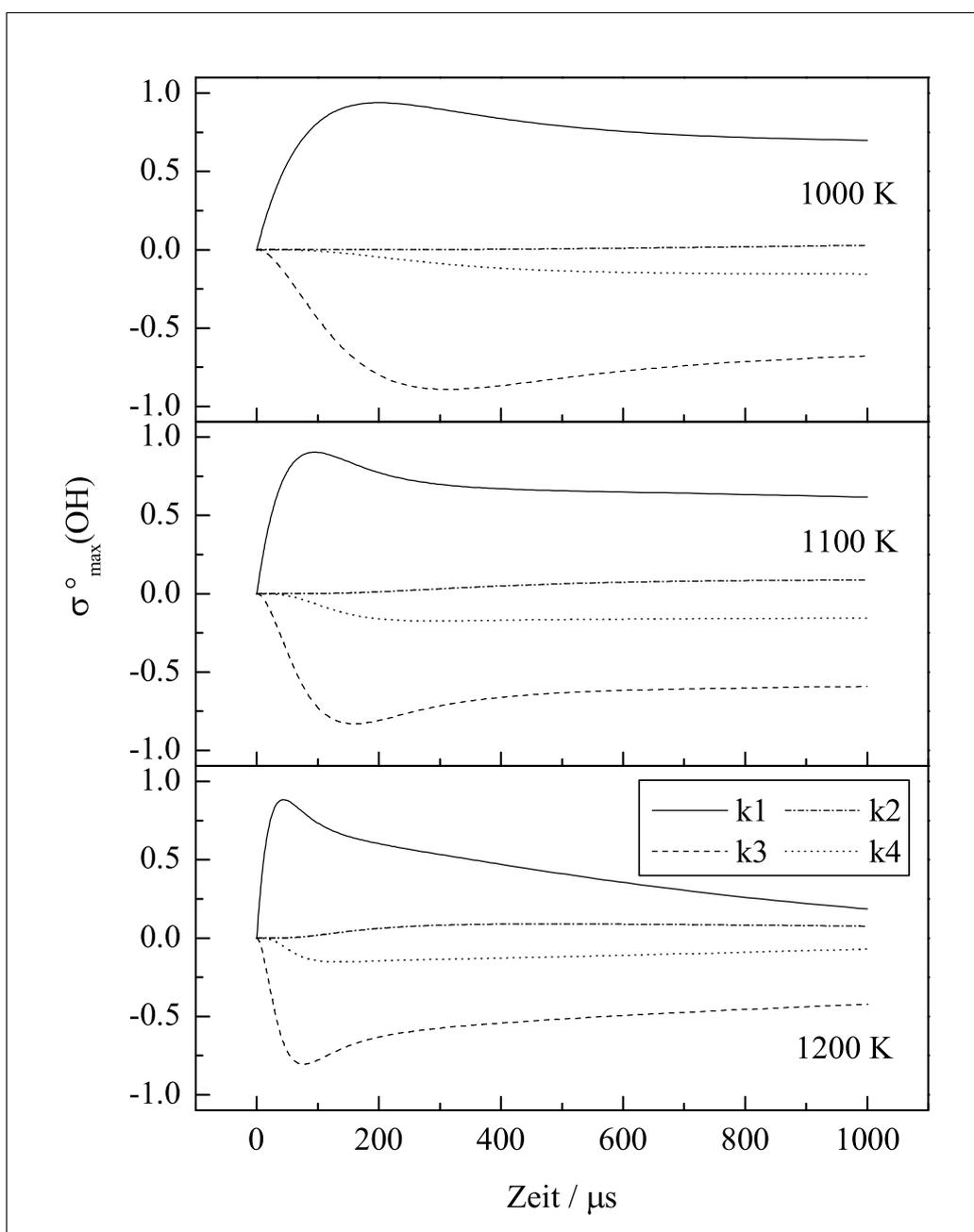


Abbildung 7.1: Sensitivität der OH-Konzentrationen bei verschiedenen Temperaturen, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1000 \text{ ppm}$ in Ar bei 0,5 bar.

Sensitivitätskoeffizienten $\sigma_{\max}^{\circ}(x, i, t)$ bezüglich der vier Reaktionen dargestellt. Deutlich zu unterscheiden sind die Sensitivitäten auf die OH-Radikale

bildende Reaktion, also den H_2O_2 -Zerfall (R_1), und die Folgereaktionen (R_2 und R_3), bei denen OH-Radikale verbraucht werden. Da in dem ersten Folgeschritt auch die im Vergleich zu HO_2 viel größere H_2O_2 -Konzentration eingeht und HO_2 erst in diesem Schritt gebildet wird, ist die Sensitivität auf k_2 wie zu erwarten deutlich höher als auf k_3 .

Die trotz der geringen HO_2 -Mengen (vgl. Abb. 5.1) vor allem gegen Ende der Beobachtungszeit ansteigende Empfindlichkeit auf die vierte H_2O_2 -bildende Reaktion, spielt zwar eine untergeordnete Rolle, läßt jedoch erahnen, daß auch die Ausgangskonzentration von H_2O_2 eine entscheidene Rolle für den Anstieg des Signals spielt. Da die Ausgangskonzentration in diesen Experimenten nicht experimentell bestimmt worden war, mußte sie aus den Signalen berechnet werden. Die Anpassung der Simulationen an die aufgezeichneten Profile erfolgte also mit Hilfe von k_2 und $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ als variable Größen, während ein Wert für k_1 vorgegeben werden mußte.

Bei einem vorgegebenen Wert der Zerfallskonstanten k_1 erfolgt die Anpassung bezüglich der Ausgangskonzentration $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ vor allem im Bereich der Anfangssteigung. Hier steigt das OH-Profil annähernd linear an, wobei die Steigung einen Wert von $\sim 2 k_1 [\text{H}_2\text{O}_2]$ annimmt (vgl. Auswertung in [Neunaber95]). Erst im weiteren Verlauf gewinnt die zweite Reaktion an Bedeutung und bestimmt die Krümmung des Signals. Da gerade in diesem Bereich die Sensitivität auf die OH-bildende Reaktion (R_1) und die erste OH-verbrauchende Folgereaktion (R_2) sehr groß ist (Abb. 7.1), muß die Zerfallsgeschwindigkeitskonstante so genau wie möglich bekannt sein.

7.2 Auswertung und Ergebnisse

Zur Auswertung der gemessenen OH-Profile in [Willner91] und [Neunaber95] war für die H_2O_2 -Zerfallskonstante k_1 der Wert aus [Kijewski72] herangezogen worden:

$$k_1 = 2,0 \cdot 10^{16} \cdot \exp[-21600 \text{ K}/T] \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Dieser Wert liegt fast auf den in Kap. 6.2 beschriebenen experimentellen Daten des unimolekularen H_2O_2 -Zerfalls bei 1 bar ($k_1^{1\text{ bar}}$). Wird für diese Daten ein *Arrhenius*-Ausdruck mit vorgegebener, zu den Werten bei 4 bar paralleler Steigung „erzwungen“, werden diese beiden Ausdrücke beinahe identisch (Abb. 7.2):

$$k_1^{1\text{ bar}} = 1,2 \cdot 10^{16} \cdot \exp[-21170 \text{ K}/T] \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Wie Abb. 6.5 veranschaulicht, ist bei diesen Drücken der *Niederdruckbereich* schon erreicht, so daß die Werte für 0,5 bar und 1 bar in erster Näherung gleich sein sollten. Eine Korrektur der Zerfallskonstanten k_1 für eine erneute Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_2 ist also nicht notwendig bzw. bliebe innerhalb der experimentellen Unsicherheit.

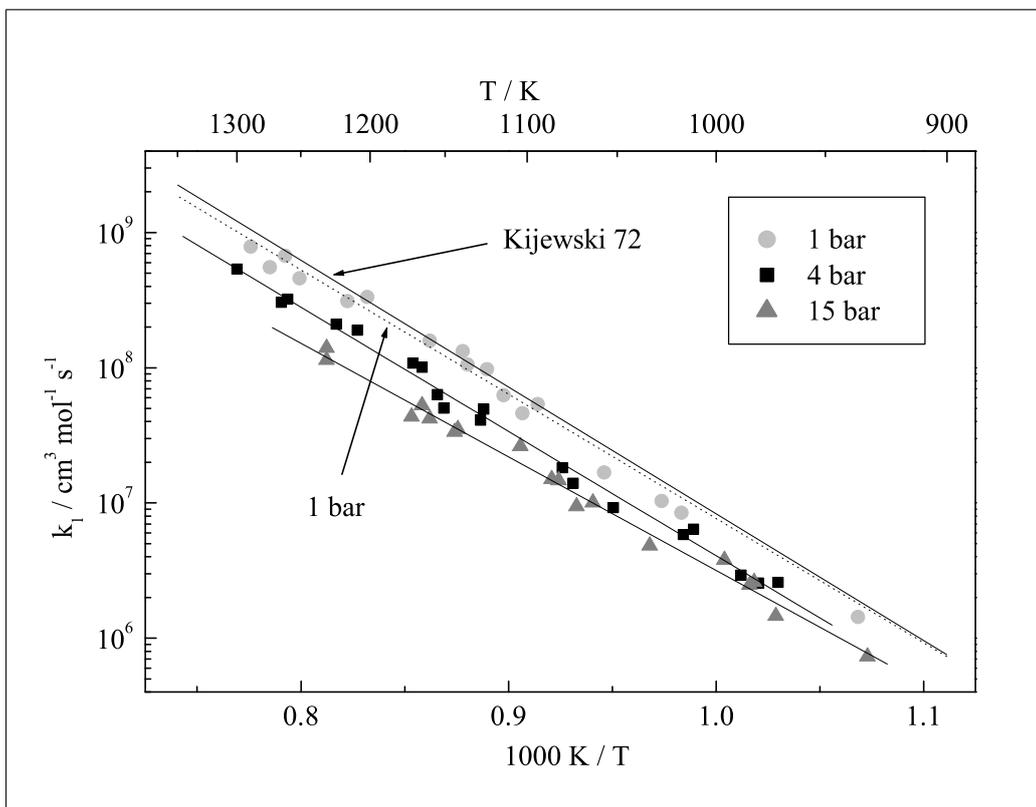


Abbildung 7.2: Vergleich der druckabhängigen Geschwindigkeitskonstanten mit dem in [Neunaber95] verwendeten Wert für k_1

Neben k_1 wurden in der vorliegenden Arbeit auch das Verhältnis der beiden Folgereaktionen $C_3 = k_3/k_2$ und die Geschwindigkeitskonstante k_4 neu bestimmt. Da diese Korrekturen auf die Bestimmung von k_2 ebenfalls Einfluß haben könnten, wurden eine Reihe von experimentellen Daten aus [Willner91] und [Neunaber95] im Temperaturbereich zwischen 1000 und 1300 K neu ausgewertet. Eingesetzt wurden für das Verhältnis C_3 (vgl. Abb. 5.16) und die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion der HO_2 -Radikale untereinander (k_4) aus Kap. 5.3.

Da alle Parameter bis auf k_2 vorgegeben werden bzw. die Ausgangskonzentration mit Hilfe der ersten Reaktion am Signalanfang festgelegt wird, sind bei dieser Auswertung vor allem die Auswirkungen eventueller Fehler dieser Parameter von Interesse. In Betracht kommen der Fehler für k_1 von $\Delta k \approx \pm 25\%$ (vgl. Kap. 5.3 und 6.1 bzw. 8.2), der experimentelle Fehler aus der Bestimmung des Verhältnisses C_3 von maximal einem Faktor 2 (vgl. Kap. 5.3), der Fehler von k_4 , der hier ebenfalls auf einen Faktor 2 abgeschätzt wird, um den Literaturwert aus [Hippler90] noch miteinzubeziehen (vgl. Abb. 8.5) und der Fehler des Absorptionsquerschnitts σ_{OH} von etwa 20% [Hippler95].

Während eine Änderung von k_1 um 25% eine Korrektur derselben Größenordnung für k_2 nach sich zieht, wirkt sich die experimentelle Unsicherheit der Bestimmung der Parameter C_3 nicht so gravierend aus ($\Delta k_2 \leq 15\%$ für eine Variation von C_3 um einen Faktor 2). Eine Variation von k_4 um einen Faktor von 2 hat sogar so gut wie gar keine Auswirkungen ($\Delta k_2 \leq 15\%$). Die Unsicherheit des Absorptionskoeffizienten von 20% führt jedoch wiederum zu einem vergleichbaren Fehler von k_2 .

In Abb. 7.3 ist die Auswertung für ein Signal bei einer mittleren Temperatur veranschaulicht. Zu sehen sind jeweils die Anpassungen der Simulationen mit Hilfe der Variablen k_2 und $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ an ein OH-Konzentrations-Profil für vorgegebene Veränderungen der einzelnen Parameter. Die Ausgangskonzentration $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ variierte dabei zwischen 5 und $8,9 \cdot 10^{-9} \text{ mol cm}^{-3}$. Alle Simulationen führen zu einer zufriedenstellenden Anpassung und legen damit die abschätzbaren Fehlergrenzen für k_2 fest.

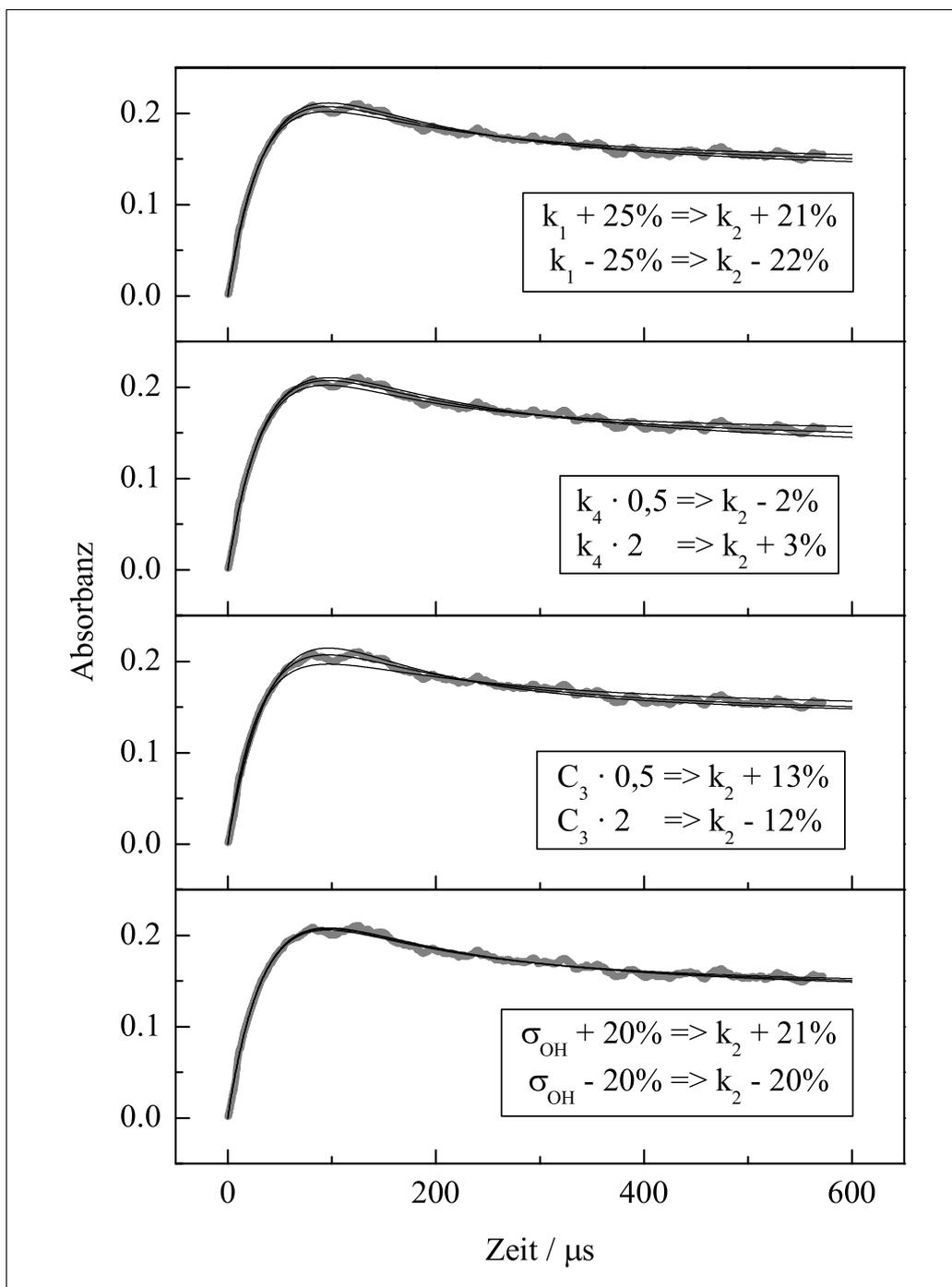


Abbildung 7.3: Anpassungen an ein OH-Konzentrations-Profil bei 1110 K und 0,5 bar mit $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 6,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol cm}^{-3}$

Die jeweils mittlere Anpassungskurve enthält die in dieser Arbeit ermittelten Werte und führt bei diesem Beispiel zu demselben Ergebnis für k_2 wie in [Neunaber95]. Bei allen in diesem Temperaturbereich ausgewerteten Daten lagen die neu ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k_2 innerhalb einer 5%igen Abweichung vom Literaturwert und sind somit viel kleiner als die Fehler, die durch die Unsicherheit des Absorptionsquerschnitts und der Zerfallskonstanten k_1 zustande kommen. Die Korrekturen dieser Arbeit haben somit auf den in [Hippler95] ermittelten Wert von k_2 keinen Einfluß.

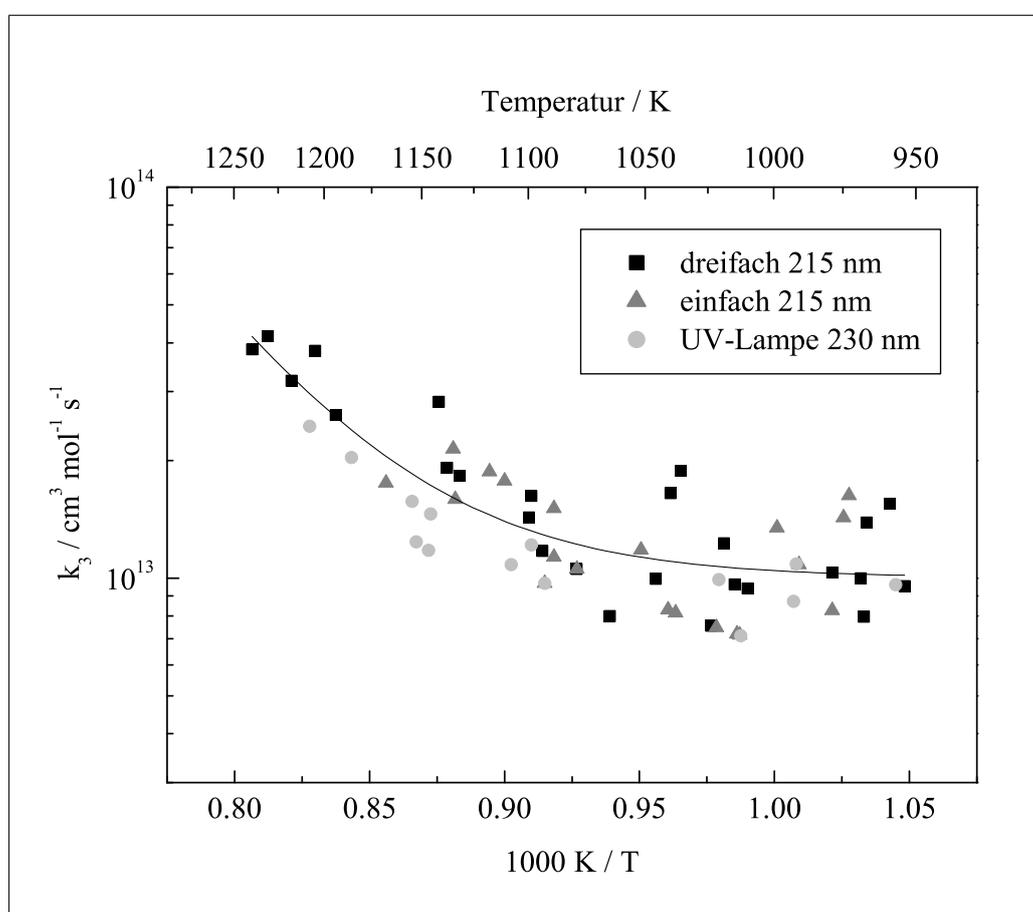


Abbildung 7.4: Arrhenius-Auftragung von k_3

Mit den in Kap. 5.3 bestimmten Verhältnissen $C_3 = k_3/k_2$ aus Abb. 5.13 und dem Arrhenius-Ausdruck für k_2 aus [Hippler95] (Tab. 5.1) kann deshalb die Geschwindigkeitskonstante k_3 für die Reaktion der OH- mit HO_2 -Radikalen

ermittelt werden. Abb. 7.4 zeigt das Ergebnis in der üblichen Auftragung $\log k$ gegen $1/T$. Durch die direkte Umrechnung der einzelnen experimentellen Ergebnisse für C_3 aus Kap. 5.3 bleibt die experimentelle Unsicherheit der Bestimmung von C_3 auch für k_3 erhalten. Die Geschwindigkeitskonstante läßt sich in diesem Temperaturbereich durch folgende einfache Exponentialfunktion repräsentieren:

$$k_3 = k_0 + A \cdot \exp \left[-\frac{K/T - 0.0008}{B} \right] \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{mit } k_0 = (1,00 \pm 0,08) \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$A = (3,64 \pm 0,32) \cdot 10^{13}$$

$$B = (5,00 \pm 0,65) \cdot 10^{-4}$$

Die absoluten experimentellen Abweichungen aus der Bestimmung von C_3 in dieser Arbeit betragen maximal 50 %. Allerdings geht der Fehler für k_2 , der in [Hippler95] mit 40 % angegeben wurde, in die Berechnung ein, so daß der Fehler von k_3 auf maximal einen Faktor 2 abgeschätzt werden kann.

Kapitel 8

Diskussion

8.1 Lasersystem und Experiment

Die Frequenzkonversion verstärkter Ti:Saphir-Lasersysteme mit Pulsenergien der Fundamentalen von bis zu 1 mJ ermöglicht einen vielfältigen Einsatz von gepulster UV-Laserstrahlung [Ringling93, Petrov94, Ziegler98]. Aufgrund der hohen Pulsenergien und der dadurch erreichbaren Konversionseffizienzen kann dabei sogar auf den Einsatz längerer nichtlinearer Kristalle verzichtet werden, so daß auch im tiefen UV-Bereich ultrakurze Pulse erzeugt werden können. Da eine Verstärkung der Fundamentalpulse eines Ti:Saphir-Lasers aber eine Verminderung der Repetitionsrate nach sich zieht - normalerweise werden solche verstärkten Lasersysteme mit einer Repetitionsrate von 1 kHz betrieben, kommt ihr Einsatz für eine zeitaufgelöste Detektion in Stoßwellenexperimenten aufgrund der kurzen Beobachtungszeit von nur 1 ms (entsprechend 1 kHz) nicht in Betracht.

Eine sukzessive Frequenzkonversion eines kontinuierlich betriebenen Ti:Saphir-Lasers über zwei externe Resonatoren ist zwar möglich, jedoch ist der Bau dieser Resonatoren, die auf zwei Wellenlänge abgestimmt und durch Linsen- und Teleskopkombinationen zur Modenanpassung ergänzt werden müssen, sehr aufwendig im Vergleich zur resultierenden Konversionseffizienz. Ausgehend von 2,2 W Leistung der Fundamentalen konnte auf diese Weise

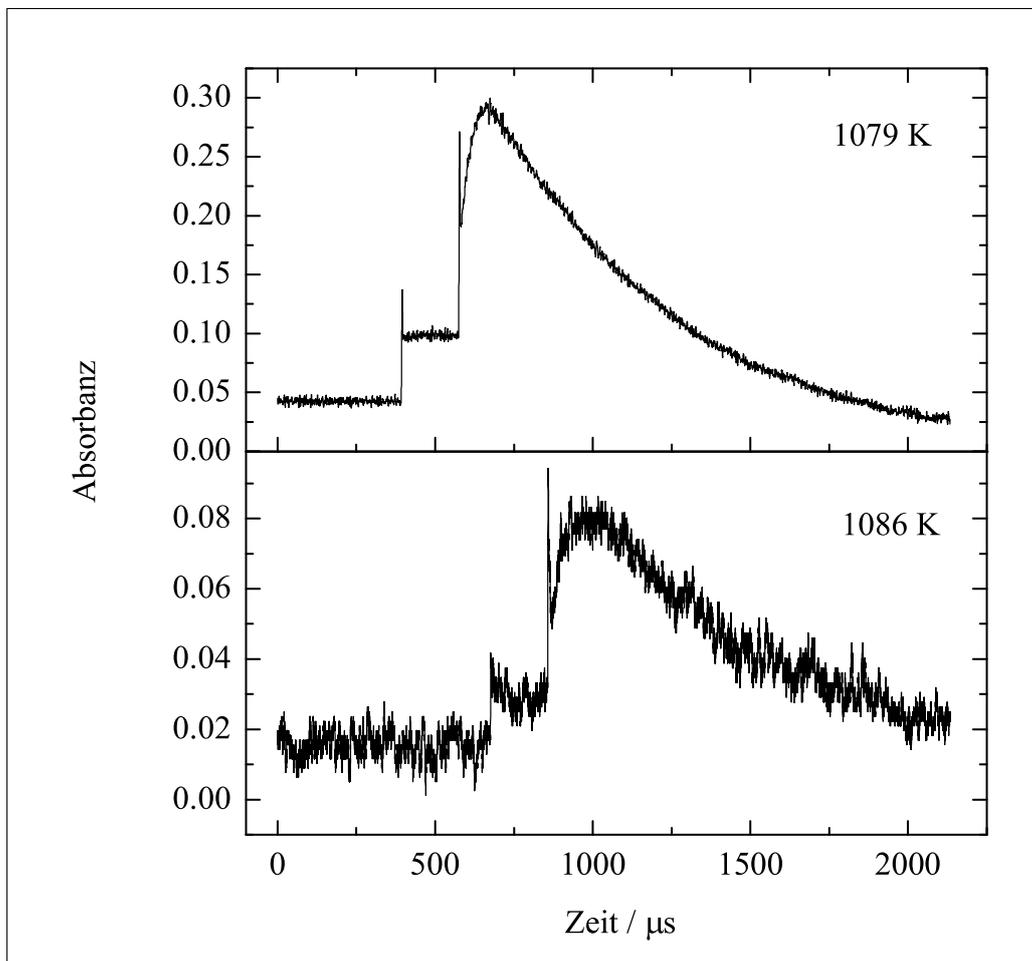


Abbildung 8.1: Vergleich eines Signals nach Dreifachdurchgang des Lasers und nach Detektions mittels UV-Lampe bei 215 nm

eine maximale Leistung von nur 1 mW bei 205 nm erzeugt werden [Bourzeix97].

Einen anderen Zugang zu kontinuierlicher Strahlung im tiefen UV bietet die interne Frequenzverdopplung in einem Farbstoff-Ringlaser, der bereits in Kap. 7.1 vorgestellt wurde. Um mit einem solchen Lasersystem Strahlung unterhalb von 250 nm zu erzeugen, wird allerdings der Einsatz eines Ar^+ -Lasers unerlässlich, der zusätzlich zu den Hauptlinien (zwischen 454 und 529 nm) auch die sog. UV-Linien emittiert (zwischen 275 und 386 nm). Mit diesem Laser können Farbstoffe angeregt werden, die bei Wellenlängen zwischen 400

und 500 nm fluoreszieren (d. h. $2\omega \leq 250$ nm). Auf diese Weise wurde z. B. das Methylradikal bei einer Wellenlänge von 216 nm mit Laserleistungen im mW-Bereich in Stoßwellenexperimenten detektiert [Davidson93, Davidson95]. Die Konversionseffizienzen sind jedoch bei beiden Methoden sehr gering.

Die in dieser Arbeit realisierte Konversion von nichtverstärkten ultrakurz- en Pulsen eines Ti:Saphir-Lasers in den tiefen UV-Bereich bietet also eine adäquate Alternative, die hohe Konversionseffizienzen bei ausreichender Repetitionsrate zur Verfügung stellt. Die auf diese Weise erzeugte mittlere Leistung von bis zu 30 mW bei einer Wellenlänge von 215 nm ermöglichte aufgrund der hervorragenden Strahlqualität nicht nur Mehrfachdurchgänge, sondern auch einen reibungslosen Ablauf in einem Stoßwellenlabor. Da die mechanischen Schwingungen, die bei jedem Experiment vom Rohr auf den Laborboden und damit auf den optischen Aufbau übertragen werden, nicht vollständig entkoppelt werden können, ist die mit der hohen Leistung verbundene Langzeitstabilität des Lasersystems von enormem Vorteil, da nicht nach jedem Experiment von neuem justiert werden muß.

Die Stabilität des Lasers von Puls zu Puls ist sogar nach zweifacher Frequenzverdopplung, in die die Intensitäten quadratisch eingehen und Schwankungen von Puls zu Puls entsprechend verstärkt werden, noch so gut, daß das Rauschen des Lasersignals dem elektronischen Rauschen der Photodiodenverstärker entspricht und eine Referenzbildung keine weitere Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses bewirkt.

Eine exakte Referenzbildung ist aufgrund der in Kap. 4.3.2 diskutierten Strahlbewegungen, die auch bei einem stabil laufenden Lasersystem auftreten, und der bei Stoßwellenexperimenten durch die Reste der Aluminiummembran stark verkratzten Fenster nicht möglich, so daß eine Konzentrationsbestimmung direkt aus dem Signal nicht die gewünschte Genauigkeit garantiert. Mit Hilfe der Mehrfachdurchgänge konnte bei der Untersuchung des H₂O₂-Systems aber die Konzentration bestimmt und der Einfüllvorgang überwacht werden.

Das Signal-Rausch-Verhältnis betreffend nutzt man im Vergleich zu einer Messung mit einer Lampe also das sehr kleine Rauschen des Lasers bzw.

der Detektion und die Möglichkeit, die Absorptionsstrecke mittels Mehrfachdurchgängen zu verlängern. Die so erzielte Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses ist bei der hier eingesetzten Wellenlänge in Abb. 8.1 verdeutlicht. Gezeigt sind zwei Signale, von denen das erste mit dreifachem Laserdurchgang und das zweite mit einer Xenon-Hochdruck-Bogenlampe aufgezeichnet wurde. Die Bedingungen der beiden Experimente sind – soweit sie von Experiment zu Experiment reproduzierbar sind – identisch. Die so erzielte Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses beträgt mindestens einen Faktor 5.

8.2 Untersuchungen zur H_2O_2 -Pyrolyse

Dissoziation von Wasserstoffperoxid

Die Beobachtung des Einfüllvorgangs machte nicht nur eine genaue Bestimmung der eingefüllten Konzentration möglich, sondern erlaubte auch die Kontrolle des Einfüllvorgangs und der dabei zersetzten Menge an Wasserstoffperoxid. Dabei stellte sich heraus, daß weitaus weniger H_2O_2 während der Zeit des Befüllens bis zum Experiment zersetzt wird als bisher angenommen. War in [Kijewski72] noch davon ausgegangen worden, daß um die 80 % des im Argonstrom enthaltenen H_2O_2 zu Wasser und Sauerstoff zerfällt, kann dieser Befund nicht bestätigt werden. Vielmehr muß der Anteil des zersetzten H_2O_2 auf ungefähr 25 % der Ausgangskonzentration nach unten korrigiert werden (vgl. Kap. 5.2).

Damit entfällt die noch in [Kijewski72] vorgenommene Temperaturkorrektur von ungefähr 25–40 K gegenüber den ersten Ergebnissen aus [Meyer68] und [Tro69]. Der in dieser Arbeit ermittelte *Arrhenius*-Ausdruck für die H_2O_2 -Zerfallskonstante k_1 entspricht innerhalb eines experimentellen Fehlers von $\Delta k_1 = \pm 25\%$ dem der ersten Arbeiten ohne die später in [Kijewski72] gemachte Temperaturkorrektur. Das Fehlen einer Druckabhängigkeit zwischen den Messungen bei 1 und bei 4 bar in [Meyer68] und [Tro69] erklärt, daß der ermittelte *Arrhenius*-Ausdruck oberhalb des in dieser Arbeit ermittel-

ten Wertes für ~ 4 bar liegt, da er folglich den Mittelwert zwischen beiden Drücken repräsentiert (Abb. 8.2).

Die *Arrhenius*-Gerade aus [Hippler95], die über die Auswertung von OH-Profilen erhalten wurde, kann jedoch für 4 bar nicht bestätigt werden. Sie liegt um etwa einen Faktor zwei zu hoch. Die Auswertung der OH-Profile basierte auf der Annahme, daß bei den eingesetzten hochverdünnten H₂O₂-Mischungen in Argon der H₂O₂-Zerfall als von den Folgereaktionen komplett isoliert betrachtet werden darf. Die maximal auftretende OH-Konzentration entspricht danach genau der doppelten H₂O₂-Ausgangskonzentration (vgl. Auswertung in [Neunaber95]). Damit muß der *Arrhenius*-Ausdruck aus [Hippler95] als obere Grenze für die Zerfallskonstante angesehen werden, und zwar für die bei diesen Messungen eingesetzten Drücke von 0,5 bar. Allerdings ist diese Näherung fragwürdig, da auch bei kleinen Konzentrationen die erste Folgereaktion sehr bald in Erscheinung tritt.

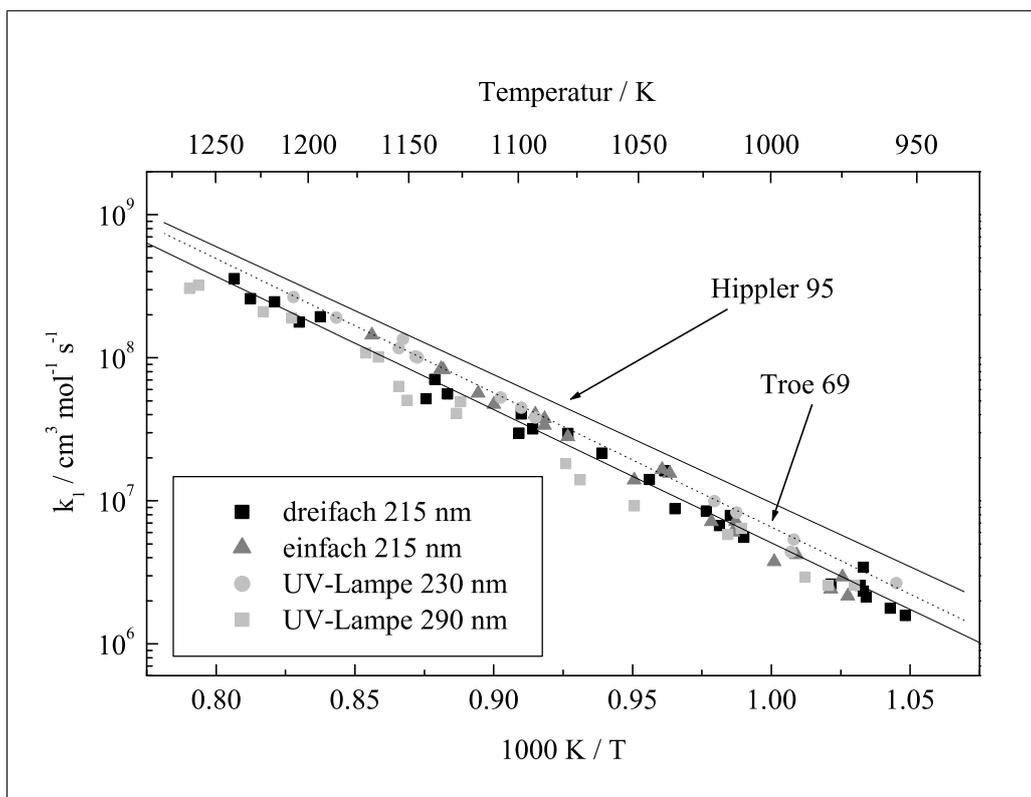


Abbildung 8.2: Vergleich der Zerfallskonstanten k_1 mit Literaturwerten

Abb. 8.2 zeigt zusammen mit der *Arrhenius*-Geraden aus [Hippler95], die der Ausgangspunkt der Auswertungen dieser Arbeit war, und aus [Tro69] – noch ohne Temperaturkorrektur – noch einmal die Ergebnisse aus Kap. 5.3 und 6.1. Alle experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten liegen innerhalb einer 25 %-Abweichung des *Arrhenius*-Ausdrucks:

$$k_1 = 10^{16,02 \pm 0,14} \cdot \exp[-(21437 \pm 343) \text{ K}/T] \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Druckabhängigkeit

Bei den in Kap. 6.2 ermittelten *Fall-Off*-Kurven wurde auf den *Hochdruckgrenzwert* extrapoliert. Diese Extrapolation bleibt allerdings mit einer großen Unsicherheit behaftet, da die gewonnenen Ergebnisse noch sehr weit vom *Hochdruckbereich* entfernt liegen. Weitaus größere Bedeutung als der exakte Betrag des ermittelten *Hochdruckgrenzwertes* hat daher die Feststellung, daß sich der H_2O_2 -Zerfall bei den hier untersuchten Drücken nicht mehr nur im *Niederdruckbereich* befindet, sondern der *Fall-Off*-Bereich gerade eingesetzt hat und somit eine Druckabhängigkeit zu beobachten ist (vgl. Abb. 6.2 und 6.3).

Eine weitere Möglichkeit, diesen *Hochdruckgrenzwert* der H_2O_2 -Dissoziation k_∞^{diss} zu erhalten, besteht darin, den *Hochdruckgrenzwert* für die OH-Radikal-Rekombination k_∞^{rec} zu bestimmen und mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten K_c in den *Hochdruckgrenzwert* k_∞^{diss} umzurechnen. Dazu wurden in unserer Gruppe von V. Ushakov klassische Trajektorien-Rechnungen auf einer sechsdimensionalen analytischen Potential-Hyperfläche für den elektronischen Grundzustand ausgeführt [Ushakov02, Kuhn99].

Berechnet wurde die Geschwindigkeitskonstante für den OH-OH-Einfang k_{cap} , der auf dieser elektronischen Grundzustandsfläche einen HO-OH-Komplex bildet. Daraus läßt sich unter Verwendung der elektronischen

Zustandsumme Q_{el} eines OH-Radikals der *Hochdruckgrenzwert* der OH-Rekombination k_{∞}^{rec} ermitteln:

$$k_{\infty}^{\text{rec}} = k_{\text{cap}} \cdot \frac{1}{(Q_{\text{el}})^2} \quad (8.1)$$

$$Q_{\text{el}} = 2 + 2 \exp[-201/T] \quad (8.2)$$

Für die temperaturabhängige Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion ergab sich aus den Bildungsenthalpien für H₂O₂ und für OH-Radikale nach *van't Hoff*:

$$K_c = \frac{k_{\infty}^{\text{diss}}}{k_{\infty}^{\text{rec}}} = 5,13 \cdot 10^{25} \cdot \exp[-24470/T] \text{ cm}^{-3} \quad (8.3)$$

Die Bildungsenthalpien für H₂O₂ stammten direkt aus [JANAF98], die für das OH-Radikal wurden entsprechend den neu berechneten Werten für $\Delta H_f^{298} = 37,20 \pm 0,38$ bzw. $\Delta H_f^0 = 36,01 \pm 0,38 \text{ kJ mol}^{-1}$ korrigiert [Ruscic01]. Die Umrechnung auf den *Hochdruckgrenzwert* der Dissoziation ergab folgenden Ausdruck:

$$k_{\infty}^{\text{diss}} = 1,07 \cdot 10^{15} \cdot \exp[-24629/T] \text{ s}^{-1} \quad (8.4)$$

In Abb. 8.3 sind die mit diesem vorgegebenen *Hochdruckgrenzwert* berechneten *Fall-Off*-Kurven gezeigt. Sie unterscheiden sich deutlich von den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit. Einerseits setzt nach den berechneten Kurven der *Fall-Off*-Bereich erst später ein, während er sich nach den experimentellen Daten schon bei 4 bar bemerkbar macht, andererseits liegt der nach den Experimenten ermittelte *Hochdruckgrenzwert* um mindestens eine Größenordnung unter den theoretisch berechneten.

Um diese Abweichungen zu erklären, könnte einerseits die Qualität der Potentialfläche und die durch den Verbreiterungsfaktor F_{cent} und den *Niederdruckgrenzwert* vorgegebene Form der *Fall-Off*-Kurven in Frage gestellt werden, andererseits müssen experimentelle Unsicherheiten diskutiert werden:

Experimentell in einem Temperaturbereich von 210 bis 694 K bestimmte *Hochdruckgrenzwerte* k_{∞}^{rec} der Rekombination aus [Forster95] und [Fulle96] weichen von den über Gl. 8.1 berechneten zwar auch relativ weit ab, jedoch

erscheint eine Unsicherheit, die auf die zugrunde gelegte Potentialfläche zurückgeht und eine Abweichung von über einer Größenordnung bezüglich des hier ermittelten *Hochdruckgrenzwertes* k_{∞}^{diss} der Dissoziation zur Folge hat, als sehr unwahrscheinlich. Tab. 8.1 stellt die experimentell ermittelten Werte aus [Forster95, Fulle96] den berechneten gegenüber [Ushakov02].

Temperatur (K) K	Theorie k_{∞}^{rec} ($10^{11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$)	Experiment k_{∞}^{rec} ($10^{11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$)
210	$2,6 \pm 0,8$	$\sim 4,6$
298	$2,6 \pm 0,8$	$\sim 3,8$
406	$2,6 \pm 0,8$	$\sim 3,4$
510	1,8	$\sim 3,0$
614	1,2	$\sim 2,8$
694	0,65	$\sim 2,7$

Tabelle 8.1: Vergleich von theoretisch berechneten und experimentell ermittelten k_{∞}^{rec} für die OH-Rekombination

Eine Variation des *Niederdruckgrenzwertes*, für den hier nur die experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstante bei ~ 1 bar als Näherung eingesetzt wurde, und des Verbreiterungsfaktors F_{cent} könnte über die Form der *Fall-Off*-Kurve zu einem höheren *Hochdruckgrenzwert* führen. Jedoch können diese beiden Parameter innerhalb vernünftiger Variationen kaum allein für eine Abweichung dieser Größenordnung verantwortlich sein.

Hinsichtlich der experimentellen Ergebnisse aus Kapitel 6 können nur systematische Fehler diskutiert werden, die zu einem deutlich kleineren *Hochdruckgrenzwert* als dem realen führen. Hier würde bereits eine Korrektur um einem Faktor 2 zur Verschiebung der Ergebnisse der Meßreihen bei 4 und 15 bar in den *Niederdruckbereich* führen, während sich bei der Meßreihe bei 1 bar der *Niederdruckbereich* selber verschieben würde (vgl. Abb. 6.2). Somit könnten die berechneten Geschwindigkeitskonstanten (schwarze Datenpunkte in Abb. 8.3) auf oder zumindest in die Nähe der berechneten *Fall-Off*-Kurven liegen. Da die experimentellen Daten sehr nahe am *Niederdruckbereich* liegen,

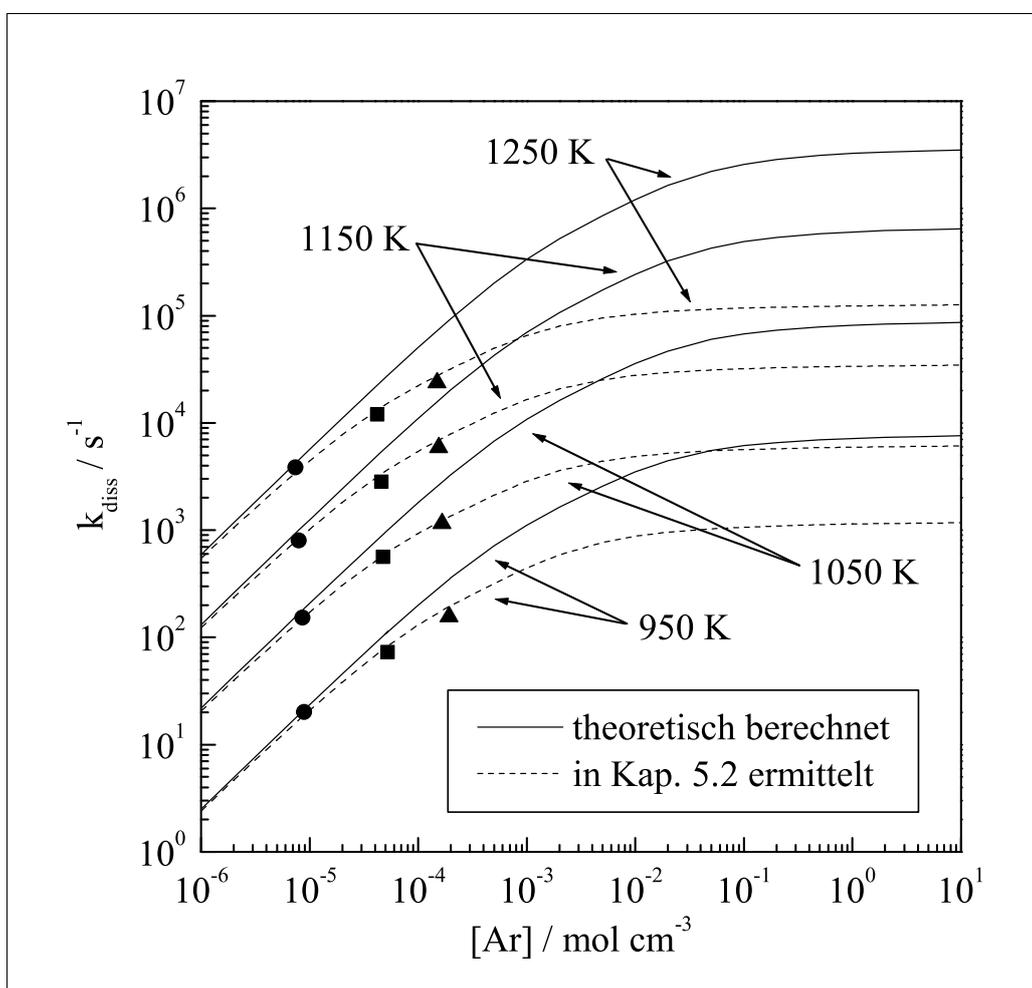


Abbildung 8.3: *Fall-Off*-Kurven für k_1 mit theoretisch berechnetem und in Kap. 6.2 ermitteltem k_∞

kann ein vergleichsweise kleiner experimenteller Fehler hinsichtlich der Berechnung der *Fall-Off*-Kurven und des *Hochdruckgrenzwerts* Auswirkungen haben, die um ein Vielfaches größer sind.

Obwohl sich dieses Reaktionssystem durch die Zersetzungstendenz des H₂O₂ als schwierig erweist, ist eine damit verbundene Temperaturunsicherheit, die für eine Korrektur der Geschwindigkeitskonstanten um einen Faktor 2 verantwortlich ist, sehr unwahrscheinlich. Bei der Kontrolle des Einfüllvorgangs konnten bei keiner der Meßreihen Hinweise darauf gefunden werden, daß mehr

als 25 % des im Argonstrom enthaltenen H_2O_2 zersetzt werden (vgl. Kap. 5.2). Da vor jeder Serie von Experimenten das in den Sättiger eingefüllte Wasserstoffperoxid sorgfältig im Vakuum eingeeengt wurde, können relevante Reste an Wasser, die aus dem Sättiger stammen, ebenfalls ausgeschlossen werden – der Anteil an Wasser in der Gasphase beträgt weniger als 10 % (vgl. Kap. 3.4).

Um eine Temperaturkorrektur von über 25 K rechtfertigen zu können, müßten etwa 2 % Wasser und Sauerstoff in der Mischung enthalten sein. Bei mittleren Konzentrationen von 2000 ppm H_2O_2 in Argon entspräche das dem zehnfachen der eingefüllten Menge an Wasserstoffperoxid. Die für die Experimente dieser Arbeit nachgewiesenen bzw. abgeschätzten maximalen Wasser- und Sauerstoffmengen in den Reaktionsmischungen führen jedoch nur zu vernachlässigbaren Temperaturkorrekturen und haben damit keinen Einfluß auf die Bestimmung von k_1 . Eine Ausnahme stellt hier die Serie bei 1 bar dar, für die aufgrund der höheren H_2O_2 -Konzentrationen eine Korrektur von 10 K vorgenommen wurde (vgl. Kap. 6.1).

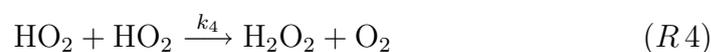
Eine mögliche Fehlerquelle kommt allerdings für die Messungen bei 1 und bei 15 bar in Betracht. Sowohl die Messungen bei höheren Drücken als auch die Messungen in der einfallenden Stoßwelle sind im Vergleich zu der Serie bei 4 bar zusätzlichen Störungen unterworfen. Diese Störungen werden durch stärkere Erschütterungen verursacht, die einerseits durch Stoßwellenexperimente bei höheren Drücken entstehen und andererseits durch höhere Stoßwellengeschwindigkeiten hervorgerufen werden, die nötig sind, um hinter einfallenden Stoßwellen den für diese Arbeit interessanten Temperaturbereich zu erreichen.

Wie in Abb. 6.2 und 6.3 zu erkennen ist, scheint es bei diesen beiden Meßreihen Bereiche zu geben, in denen die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten systematisch etwas „versetzt“ liegen. Dadurch ergeben sich *Arrhenius*-Geraden, die nicht parallel zueinander sind. Zwar können *Arrhenius*-Anpassungen mit vorgegebener Steigung erzwungen werden, um jedoch eine signifikante Änderung der Ergebnisse zu erreichen, müßten „versetzte“ Bereiche komplett aus der Betrachtung herausgenommen werden.

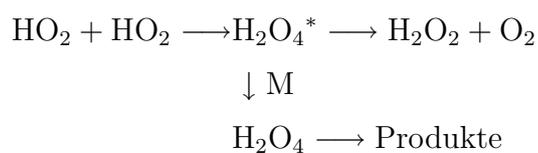
Ein systematischer experimenteller Fehler, der für die große Abweichung des ermittelten *Hochdruckgrenzwertes* von dem berechneten verantwortlich ist, kann somit zwar nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden, erscheint aber als sehr unwahrscheinlich. Wünschenswert sind an dieser Stelle weitere Berechnungen, die auch den *Fall-Off*- und den *Niederdruckbereich* erfassen und Experimente, die sich über einen größeren als den mit der vorliegenden Arbeit abgedeckten Druckbereich erstrecken.

Folgereaktionen

Die Ergebnisse dieser Arbeit bezüglich der Reaktion der HO₂-Radikale untereinander korrigieren zwar die Geschwindigkeitskonstante k_4 aus [Hippler90] um fast einen Faktor 2 nach unten, lassen aber keinen Zweifel an der positiven Temperaturabhängigkeit oberhalb 800 K zu. Diese Art der Temperaturabhängigkeit läßt auf einen direkten Abstraktionsmechanismus schließen:



Für den Bereich der niedrigeren Temperaturen wird ein Komplexbildungsmechanismus vorgeschlagen. Der Vergleich der Hoch- mit den Tieftemperaturwerten [Patrick82, Andersson88, Lightfoot88] in Abb. 8.4 zeigt das nichtlineare *Arrhenius*-Verhalten dieser Reaktion mit einem Minimum der Geschwindigkeitskonstanten bei etwa 700 K, für das der Wechsel von einem Mechanismus mit intermediärer Komplexbildung zu einem direkten Abstraktionsmechanismus verantwortlich ist. Für die Komplexbildung wird in der Literatur folgender Mechanismus diskutiert [Lightfoot88]:



Das nichtlineare *Arrhenius*-Verhalten von k_4 kann für den gesamten bisher untersuchten Temperaturbereich durch folgenden Ausdruck wiedergegeben werden (vgl. Abb. 8.4):

$$k_4 = (1,03 \cdot 10^{14} \cdot \exp[-5556 \text{ K}/T] + 1,94 \cdot 10^{11} \cdot \exp[+709 \text{ K}/T]) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

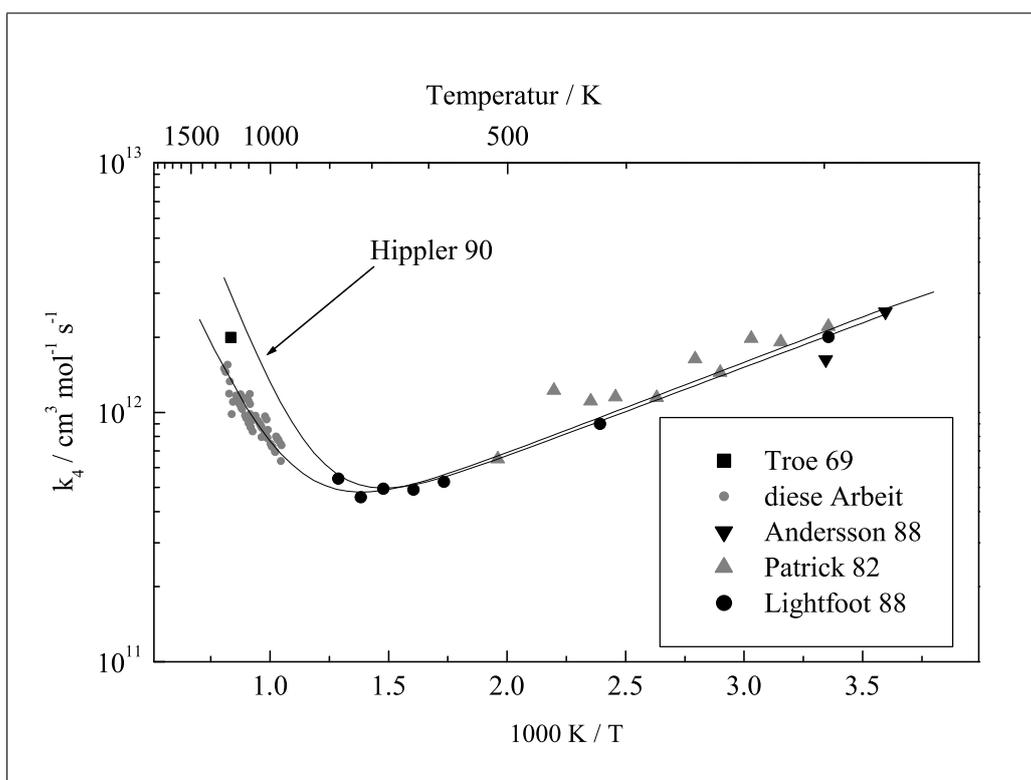


Abbildung 8.4: Vergleich der Ergebnisse für k_4 mit der Literatur

Nach einer erneuten Auswertung der Ergebnisse früherer Arbeiten [Willner91, Neunaber95], die auf den Ergebnissen dieser Arbeit aus Kap. 5.3 basierte, konnte der Literaturwert für die Geschwindigkeitskonstante k_2 der Reaktion der OH-Radikale mit H_2O_2 verifiziert werden [Hippler95]. Mit diesem Wert ließ sich das in dieser Arbeit bestimmte Verhältnis k_3/k_2 in die Geschwindigkeitskonstante k_3 umrechnen.

Der Verlauf der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_3 der Reaktion von OH- mit HO_2 -Radikalen zeigt einen konstanten Wert im Bereich von 950 bis etwa 1150 K. Trotz der experimentellen Unsicherheit von einem Faktor 2 kann als gesichert gelten, daß der Wert im Bereich um 1000 K auf einen Wert von bis zu $k_3 \sim 1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ abfällt. Ein anschließender Anstieg erscheint nach den Ergebnissen dieser Arbeit sehr wahrscheinlich (vgl. Abb. 7.4).

Ein Vergleich der Ergebnisse dieser Arbeit mit den Literaturdaten bestätigt nicht nur den in vorangegangenen Stoßwellenuntersuchungen beobachteten Abfall von k_3 , sondern auch das nichtlineare *Arrhenius*-Verhalten dieser Reaktion [Hippler92, Hippler95]. Vor allem der Vergleich der Daten bei Zimmertemperatur bzw. nahe der Zimmertemperatur [Lii80, DeMoore82, Keyser88] und den Hochtemperaturwerten [Peters72, Goodings88] unterstützt die Vermutung eines Minimums (Abb. 8.5).

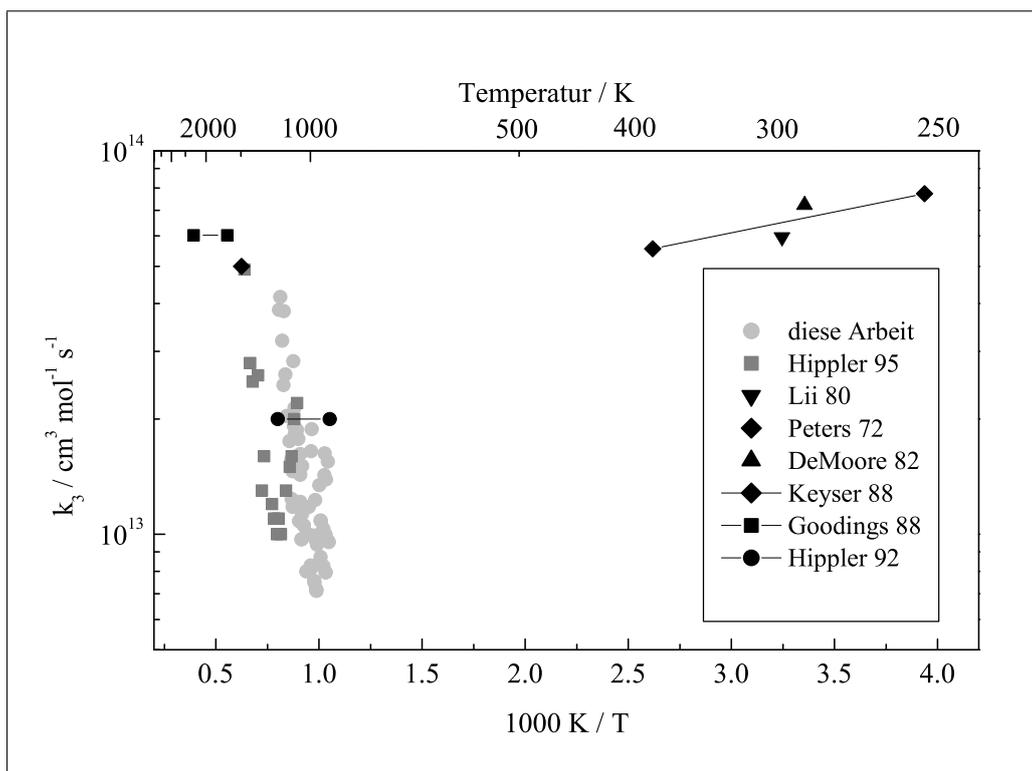


Abbildung 8.5: Vergleich der Ergebnisse für k_3 mit der Literatur

Anhang A

Experimentelle Daten und Anpassungsparameter

In diesem Anhang soll in tabellarischer Form ein Überblick über die experimentellen Bedingungen der verschiedenen Meßserien und deren Auswertung gegeben werden. Die Tabellen enthalten neben den Temperaturen und den Konzentrationen der einzelnen Experimente auch die Parameter, mit denen die Simulationen endgültig an die Profile angepaßt wurden. Zusätzlich zu den in der Arbeit schon gezeigten Profilen finden sich zu jeder Meßreihe nochmals einige Signale mit den dazugehörigen Anpassungen (mit Ausnahme der Experimente bei 290 nm und 4 bar, für die schon drei Signale in Abb. 6.1 gezeigt wurden).

Temp. K	[Ar] · 10 ⁻⁵ mol cm ⁻³	[H ₂ O ₂] · 10 ⁻⁷ mol cm ⁻³	$k_1 \cdot 10^7$ cm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹	$k_4 \cdot 10^{12}$ cm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹	k_3/k_2
954	4,21	1,31	0,16	0,74	5,5
959	4,11	0,51	0,18	0,75	7
967	3,99	0,59	0,21	0,78	5,5
968	4,57	0,65	0,23	0,78	4
968	4,52	1,42	0,34	0,78	4
969	3,98	0,57	0,56	0,78	4,5
979	3,69	0,59	0,26	0,69	5
1011	4,25	1,27	0,55	0,85	4,25
1015	3,96	1,29	0,79	0,94	4
1019	3,87	0,56	0,67	0,81	5
1024	4,28	0,50	0,85	0,83	3
1036	3,69	0,54	0,88	0,87	4,25
1040	3,35	0,64	1,62	0,88	4,5
1046	3,71	0,61	1,41	0,90	3,5
1065	4,16	0,97	2,16	0,97	2,5
1079	3,89	0,76	2,96	0,93	3,25
1094	3,42	0,58	3,18	1,18	3
1099	3,85	1,24	4,04	0,91	4
1100	3,45	0,52	2,97	1,11	3,25
1132	3,82	0,52	5,58	1,14	3,5
1138	3,24	0,52	7,06	1,05	3,25
1142	3,26	0,67	5,19	1,18	4
1194	3,52	1,09	10,94	0,98	3
1205	3,02	0,60	10,78	1,33	3,5
1218	3,04	0,52	24,61	1,55	2,5
1231	3,46	0,70	25,98	1,45	3,5
1240	3,00	0,76	35,84	1,50	3

Tabelle A.1: Bedingungen und Anpassungsparameter für die Experimente mit dreifachem Laserdurchgang bei 215 nm

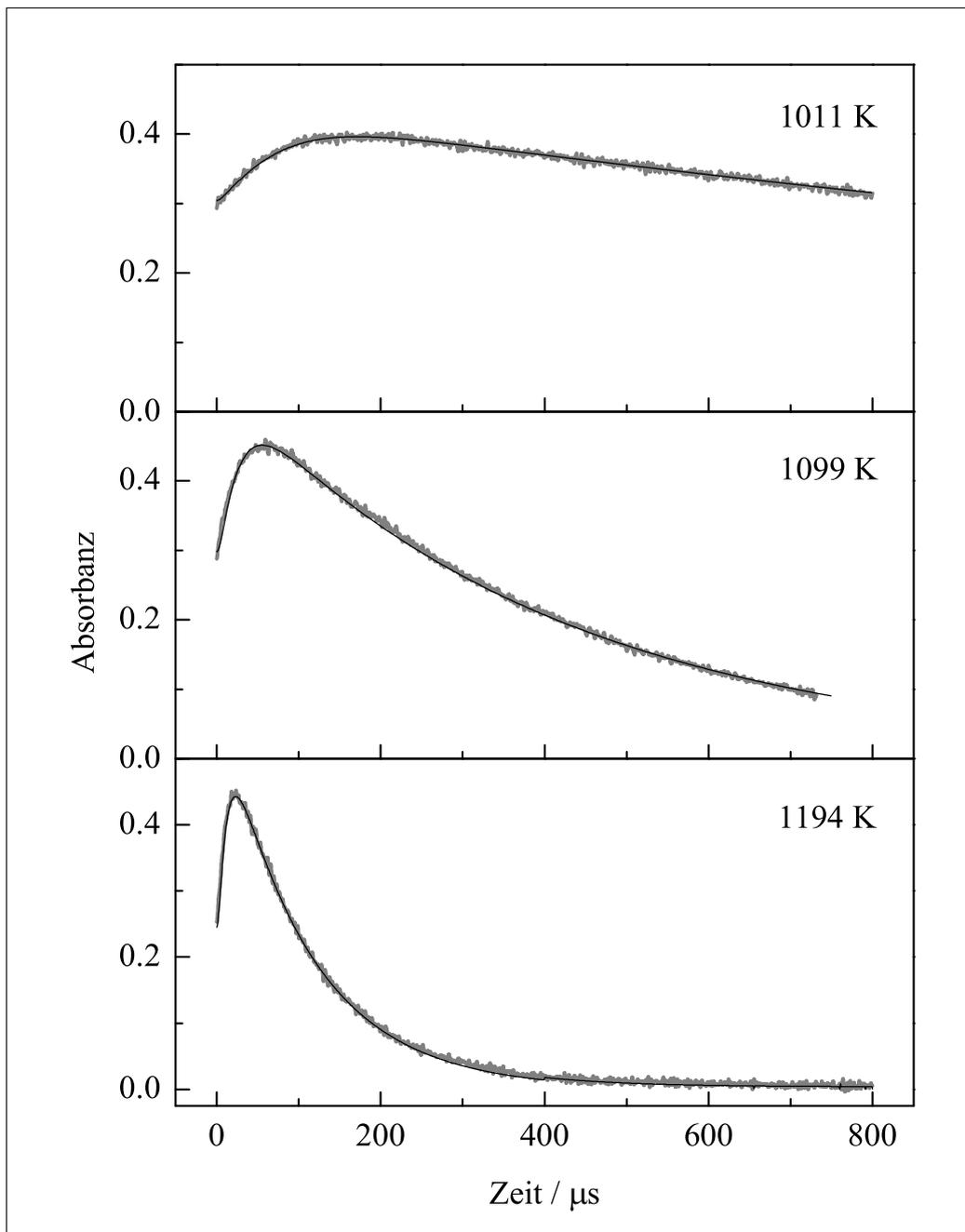


Abbildung A.1: Signale und Anpassung der Messungen mit dreifachem Laserdurchgang bei 215 nm

Temp. K	$[\text{Ar}] \cdot 10^{-5}$ mol cm^{-3}	$[\text{H}_2\text{O}_2] \cdot 10^{-7}$ mol cm^{-3}	$k_1 \cdot 10^7$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$k_4 \cdot 10^{12}$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	k_3/k_2
974	4,95	1,51	0,22	0,91	6,25
975	4,92	1,59	0,29	0,86	5,75
979	5,06	1,83	0,24	0,81	4
991	4,75	1,60	0,42	0,73	4,75
999	4,78	1,64	0,38	0,94	5,5
1013	4,55	1,41	0,72	0,93	3
1014	4,54	1,73	0,60	0,86	3,25
1022	4,92	1,76	0,71	0,96	3,5
1038	4,46	1,43	1,55	0,95	3,25
1041	3,53	1,83	1,65	0,88	3
1052	4,72	1,72	1,40	1,09	4
1079	4,43	1,52	2,81	0,93	3
1089	4,40	1,51	3,75	0,99	3
1089	4,66	1,75	3,38	0,87	3
1093	4,21	1,60	4,03	1,08	2,5
1111	4,45	1,98	4,72	0,95	4
1118	4,30	1,69	5,65	1,19	3,25
1134	4,10	1,30	8,25	1,03	3
1135	4,14	1,69	8,39	1,27	4
1168	4,22	1,75	14,38	1,17	2,5

Tabelle A.2: Bedingungen und Anpassungsparameter für die Experimente mit einfachem Laserdurchgang bei 215 nm

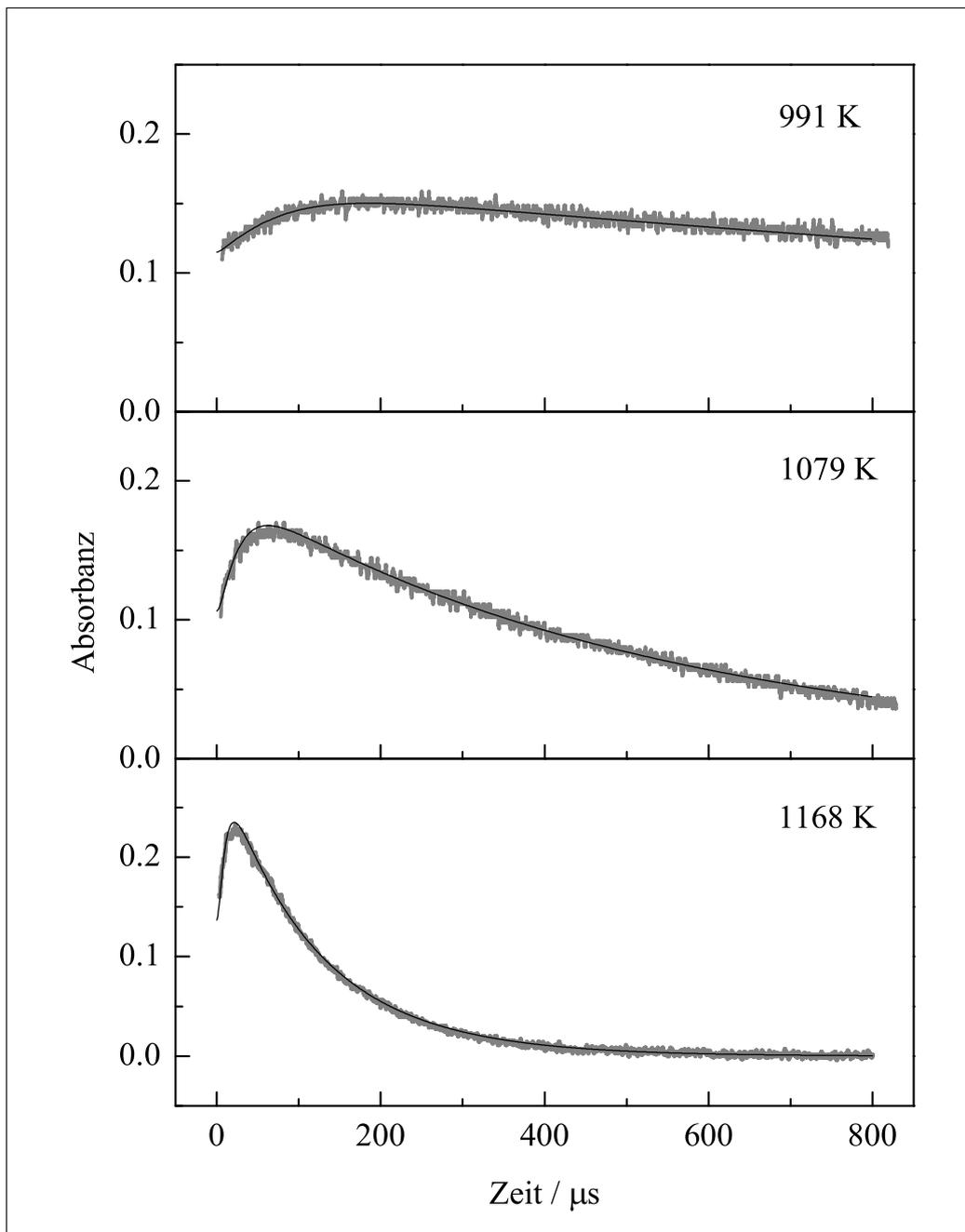


Abbildung A.2: Signale und Anpassung der Messungen mit einfachem Laserdurchgang bei 215 nm

Temp. K	$[\text{Ar}] \cdot 10^{-5}$ mol cm^{-3}	$[\text{H}_2\text{O}_2] \cdot 10^{-7}$ mol cm^{-3}	$k_1 \cdot 10^7$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$k_4 \cdot 10^{12}$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	k_3/k_2
957	3,20	0,85	0,27	0,64	4
992	2,97	0,38	0,54	0,73	5
993	3,21	0,55	0,44	0,73	4,5
1012	3,26	0,77	0,83	0,79	3,5
1021	3,06	0,75	1,00	0,67	4
1093	2,93	0,49	3,83	0,89	2,75
1099	2,87	0,78	4,49	0,91	3,5
1108	2,72	0,78	5,27	0,94	3
1146	2,82	0,49	10,08	1,08	3
1147	2,90	0,49	10,24	1,08	2,75
1153	2,76	0,66	13,56	1,11	2,5
1155	2,76	0,72	11,67	0,99	3,5
1186	3,02	0,55	19,05	1,10	3
1208	2,65	0,73	26,56	1,19	3

Tabelle A.3: Bedingungen und Anpassungsparameter für die Experimente mit UV-Lampe bei 230 nm

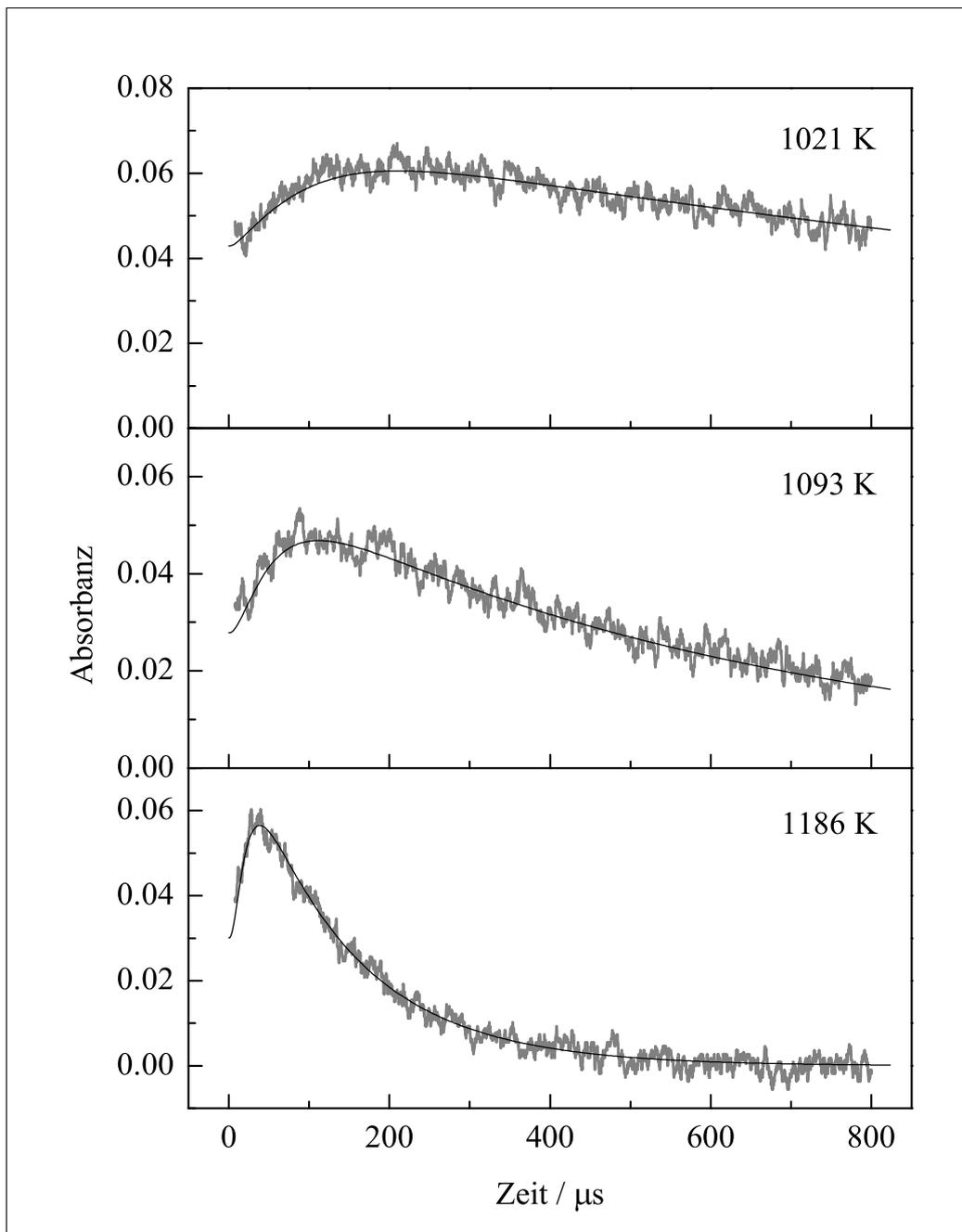


Abbildung A.3: Signale und Anpassung der Messungen mit UV-Lampe bei 230 nm

Temperatur K	$[\text{Ar}] \cdot 10^{-5}$ mol cm^{-3}	$[\text{H}_2\text{O}_2] \cdot 10^{-7}$ mol cm^{-3}	$k_1 \cdot 10^7$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
936	0,95	0,95	0,14
1017	0,86	0,99	0,85
1027	0,88	1,27	1,03
1057	0,85	0,90	1,69
1094	0,97	1,27	5,41
1103	0,85	0,88	4,62
1114	0,79	0,94	6,28
1124	0,77	0,87	9,77
1136	0,83	1,05	10,60
1139	0,79	0,88	13,32
1160	0,82	0,90	15,86
1202	0,77	1,31	33,43
1216	0,73	0,89	31,23
1251	0,71	0,91	45,87
1262	0,72	1,00	67,39
1274	0,72	0,94	55,66
1289	0,73	1,04	78,63

Tabelle A.4: Bedingungen und Anpassungsparameter für die Experimente bei 290 nm und 1 bar. Bei dieser experimentellen Serie wurde eine Realgaskorrektur von $\Delta T = -10$ K vorgenommen.

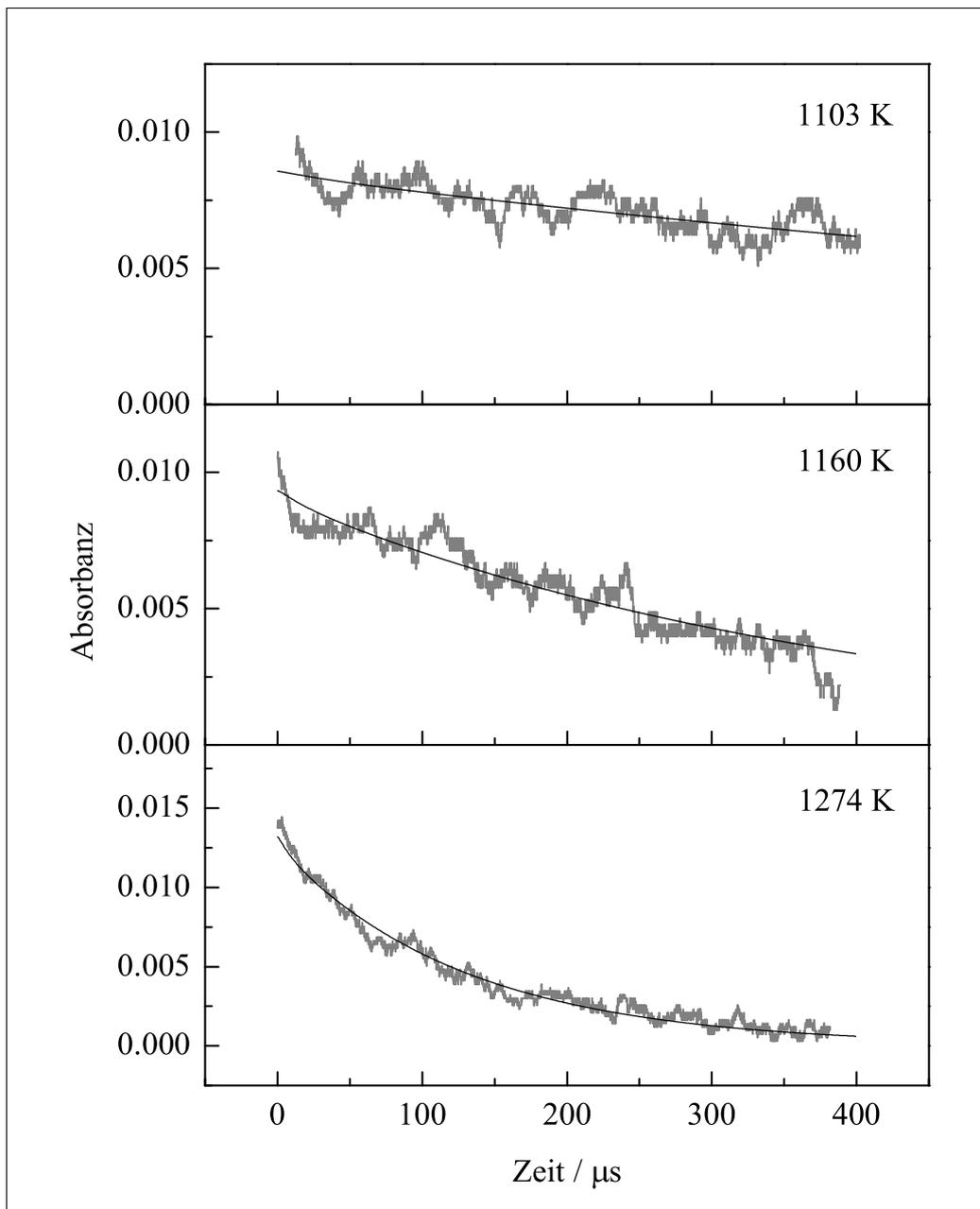


Abbildung A.4: Signale und Anpassung der Messungen bei 290 nm und 1 bar.

Temperatur K	$[\text{Ar}] \cdot 10^{-5}$ mol cm^{-3}	$[\text{H}_2\text{O}_2] \cdot 10^{-7}$ mol cm^{-3}	$k_1 \cdot 10^7$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
932	19,79	1,47	0,07
972	19,60	1,49	0,15
982	18,27	1,00	0,26
984	18,16	1,45	0,25
996	18,66	1,24	0,38
1033	18,02	1,15	0,48
1063	17,17	1,57	1,01
1072	16,74	1,58	0,94
1082	16,72	1,81	1,47
1086	16,26	1,59	1,50
1104	16,11	1,74	2,63
1142	16,15	1,65	3,52
1144	15,30	1,55	3,36
1160	14,85	1,44	4,20
1165	15,55	1,55	5,28
1172	15,29	1,19	4,34
1231	14,52	1,37	14,06
1231	14,39	1,36	11,44

Tabelle A.5: Bedingungen und Anpassungsparameter für die Experimente bei 290 nm und 15 bar

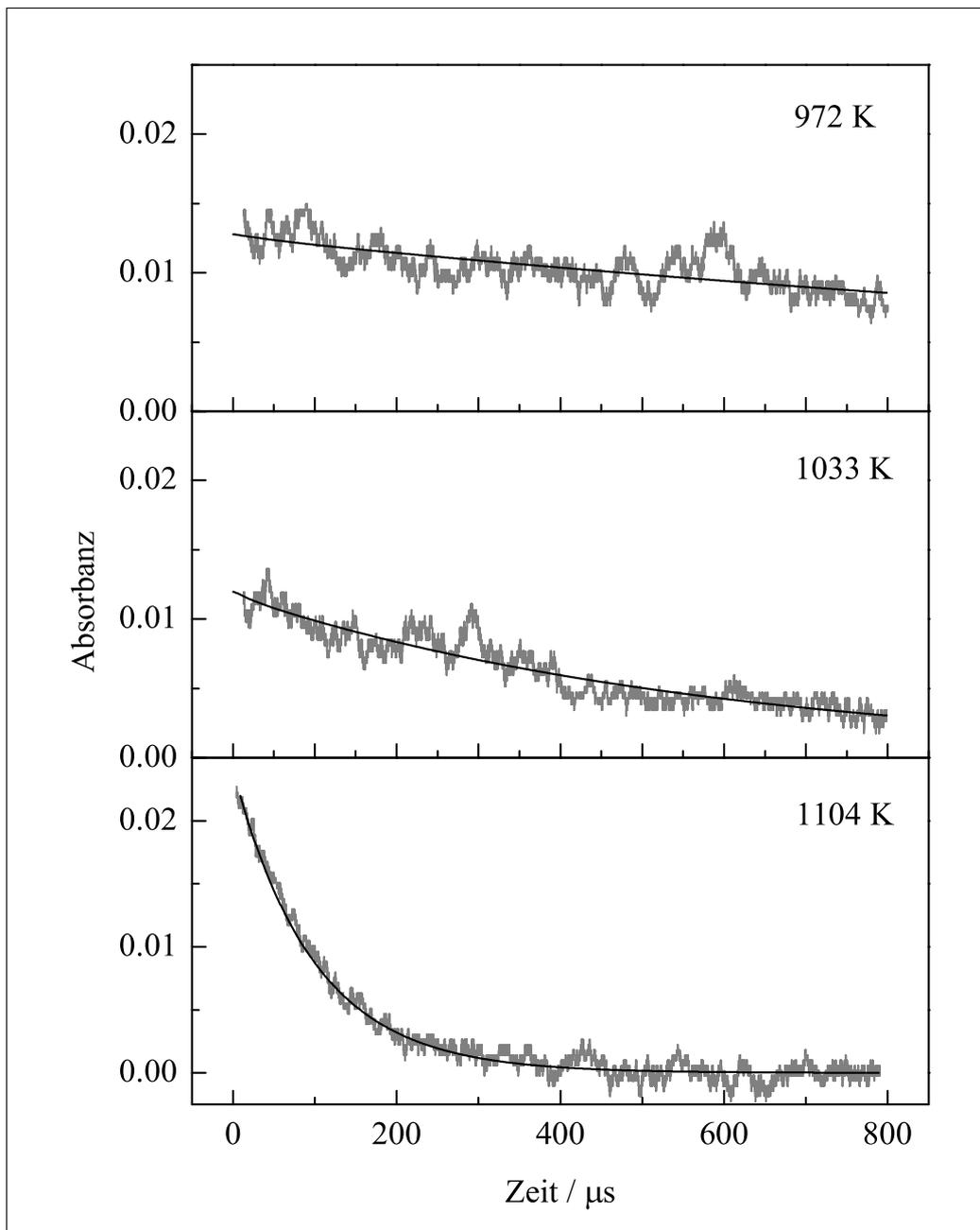


Abbildung A.5: Signale und Anpassung der Messungen bei 290 nm und 15 bar.

Temperatur K	$[\text{Ar}] \cdot 10^{-5}$ mol cm^{-3}	$[\text{H}_2\text{O}_2] \cdot 10^{-7}$ mol cm^{-3}	$k_1 \cdot 10^7$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
971	5,06	0,72	0,26
980	5,20	0,71	0,26
988	5,28	0,79	0,29
1011	5,01	0,74	0,64
1016	5,02	0,67	0,58
1052	4,92	0,61	0,92
1074	4,61	0,52	1,40
1080	4,82	0,70	1,82
1126	4,59	0,62	4,94
1128	4,61	6,00	4,10
1151	4,37	0,50	5,04
1155	4,32	0,58	6,33
1165	4,20	0,52	10,10
1171	4,27	0,64	10,83
1209	3,98	0,59	18,96
1224	4,12	0,57	21,07
1260	4,18	0,54	32,16
1265	4,08	0,57	30,55
1300	3,84	0,52	53,78

Tabelle A.6: Bedingungen und Anpassungsparameter für die Experimente bei 290 nm und 4 bar

Literaturverzeichnis

- [Andersson88] B. Y. Andersson, R. A. Cox und M. E. Jenkins, *Int. J. Chem. Kinet.*, **20**, 283 (1988).
- [Atkinson97] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, R. F. Hampson, J. A. Kerr, M. J. Rossi und J. Troe, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **26** (1997).
- [Baldwin79] R. F. Baldwin und R. W. Walker, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **75**, 140 (1979).
- [Baulch92] D. L. Baulch, C. J. Cobos, R. A. Cox, C. Esser, P. Frank, T. Just, J. R. Kerr, M. J. Pilling, J. Troe, R. W. Walker und J. Warnatz, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **21** (1992).
- [Baulch94] D. L. Baulch, C. J. Cobos, R. A. Cox, P. Frank, G. Hayman, T. Just, J. R. Kerr, T. Murrells, M. J. Pilling, J. Troe, R. W. Walker und J. Warnatz, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **23** (1994).
- [Bor85] Z. Bor und B. Rácz, *Opt. Comm.*, **54**, 165 (1985).
- [Born75] M. Born und E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon Press, Oxford (1975).
- [Bourzeix97] S. Bourzeix, B. de Beauvoir, F. Nez, F. de Tomasi, L. Julien und F. Biraben, *Opt. Comm.*, **133**, 239 (1997).
- [Brouwer87] L. Brouwer, C. Cobos, J. Troe, H.-R. Dübal und F. F. Crim, *J. Chem. Phys.*, **86**, 6171 (1987).

- [Chemkin00] Chemkin, *Collection Release 3.6*, Reaction Design Inc., San Diego (2000).
- [Chen85] C. Chen, B. Wu, A. Jiang und G. You, *Sci. Sinica B*, **28**, 235 (1985).
- [Chen89] C. Chen, Y. Wu, A. Jiang, B. Wu, G. You, R. Li und S. Lin, *J. Opt. Soc. Am. B*, **6**, 616 (1989).
- [Chen91] S. Chen und J. Wang, *Optics Letters*, **16**, 1689 (1991).
- [Cobos85] C. J. Cobos und J. Troe, *J. Chem. Phys.*, **83**, 1010 (1985).
- [Courant48] R. Courant und K. O. Friedrich, *Supersonic Flow and Shock Waves*, Interscience, New York (1948).
- [CRC00] CRC, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press LLC (2000).
- [Crosley75] D. R. Crosley und R. K. Lengel, *J. Quantum. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **15**, 579 (1975).
- [Crowley91] J. N. Crowley, F. G. Simon, J. P. Burrows, G. K. Moortgat, M. E. Jenkin und R. A. Cox, *J. Photochem. Photobiol. A*, **60**, 1 (1991).
- [Davidson93] D. F. Davidson, A. Y. Chang, M. D. Di Rosa und R. K. Hanson, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **49**, 559 (1993).
- [Davidson95] D. F. Davidson, M. D. Di Rosa, A. Y. Chang und R. K. Hanson, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **53**, 581 (1995).
- [DeMoore82] W. B. DeMoore, *J. Phys. Chem.*, **86**, 121 (1982).
- [Demtröder93] W. Demtröder (Hg.), *Laserspektroskopie*, Springer, Berlin (1993).
- [Dmitriev97] V. G. Dmitriev, G. G. Gurzadyan und D. N. Nikogosyan (Hg.), *Handbook of Nonlinear Optical Crystals*, Springer (1997).

- [Facsimile98] Facsimile, *Version 2.0.103*, AEA Technology, UK (1998).
- [Fork84] R. L. Fork, O. E. Martinez und J. P. Gordon, *Optics Letters*, **9**, 150 (1984).
- [Fork87] R. L. Fork, C. H. Brito Cruz, P. C. Becker und C. V. Shank, *Optics Letters*, **12**, 483 (1987).
- [Forster95] R. Forster, M. Frost, D. Fulle, H. F. Hamann, H. Hippler, A. Schlegel und J. Troe, *J. Chem. Phys.*, **103**, 2949 (1995).
- [Fraatz90] W. Fraatz, Dissertation, Universität Göttingen (1990).
- [Franken61] P. A. Franken, B. F. Hill, C. W. Peters und G. Weinrich, *Phys. Rev. Lett.*, **7**, 118 (1961).
- [Frisch94] S. Frisch, Dissertation, Universität Göttingen (1994).
- [Fulle96] D. Fulle, H. F. Hamann, H. Hippler und J. Troe, *J. Chem. Phys.*, **105**, 1001 (1996).
- [Gaydon63] A. G. Gaydon und I. R. Hurle, *The Shock Tube in High Temperature Chemical Physics*, Chapman and Hall, London (1963).
- [Ghanshyam89] L. V. Ghanshyam und A. R. Ravishankara, *J. Geophys. Res.*, **94**, 3487 (1989).
- [Gilbert83] R. G. Gilbert, K. Luther und J. Troe, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **87**, 169 (1983).
- [Goldman81] A. Goldman und J. R. Gillis, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **25**, 111 (1981).
- [Goodings88] J. M. Goodings und A. N. Hayhurst, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **84**, 745 (1988).
- [Greene64] E. F. Greene und J. P. Toennies, *Chemical Reactions in Shock Waves*, E. Arnold, London (1964).
- [GRI99] *GRI-Mech. Version 3.0*, http://www.me.berkeley.edu/gri_mech (1999).

- [Götz95] M. Götz, Diplomarbeit, Universität Göttingen (1995).
- [Hecht99] E. Hecht, *Optik*, Addison-Wesley (1999).
- [Hennig00] G. Hennig, Dissertation, Universität Göttingen (2000).
- [Henning00] K. Henning, Dissertation, Universität Göttingen (2000).
- [Herzberg50] G. Herzberg, *Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, Princeton (1950).
- [Herzberg66] G. Herzberg, *Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand, Princeton (1966).
- [Hippler90] H. Hippler, J. Troe und J. Willner, *J. Chem. Phys.*, **93**, 1755 (1990).
- [Hippler92] H. Hippler und Troe, *Chem. Phys. Lett.*, **192**, 333 (1992).
- [Hippler95] H. Hippler, H. Neunaber und J. Troe, *J. Chem. Phys.*, **103**, 3510 (1995).
- [Huheey95] J. Huheey, E. Keiter und R. Keiter, *Anorganische Chemie*, de-Gruyter, Berlin (1995).
- [Jachimowski84] C. J. Jachimowski, *Combustion and Flame*, **55**, 213 (1984).
- [JANAF98] JANAF, Thermochemical Tables, Monograph 9, J. Phys. Chem. Ref. Data (1998).
- [Jost66] A. Jost, H. A. Olschewski und J. Wolfrum, *Chemie-Ingenieur-Technik*, **38**, 1241 (1966).
- [Kahlow88] M. A. Kahlow, W. Jarzeba, T. P. DuBruil und P. F. Barbara, *Rev. Sci. Instrum.*, **59**, 1098 (1988).
- [Kane89] D. M. Kane, *Opt. Comm.*, **71**, 113 (1989).
- [Kato86] K. Kato, *IEEE J. Quantum Elektron.*, **22**, 1013 (1986).
- [Kato90] K. Kato, *IEEE J. Quantum Elektron.*, **226**, 1173 (1990).

- [Keller92] U. Keller, W. H. Knox und G. W. Hooft, *IEEE J. Quantum Electron.*, **28**, 2123 (1992).
- [Keyser88] L. F. Keyser, *J. Phys. Chem.*, **92**, 1193 (1988).
- [Kijewski71] H. Kijewski und J. Troe, *Int. J. Chem. Kinet.*, **3**, 223 (1971).
- [Kijewski72] H. Kijewski und J. Troe, *Helv. Chim. Acta*, **55**, 205 (1972).
- [Kneubühl95] F. K. Kneubühl und M. W. Sigrist, *Laser*, Teubner, Stuttgart (1995).
- [Kogelnik66] H. W. Kogelnik und T. Li, *Applied Optics*, **5**, 1550 (1966).
- [Kogelnik72] H. W. Kogelnik, E. P. Ippen, A. Dienes und C. V. Shank, *IEEE J. Quantum Electron.*, **8**, 373 (1972).
- [Krausz92] F. Krausz, M. E. Ferman, T. Brabec, P. F. Curley, M. Hofer, M. H. Ober, C. Spielmann, E. Wintner und A. J. Schmidt, *J. Quantum Electron.*, **28**, 2097 (1992).
- [Kuhn99] B. Kuhn, T. R. Rizzo, D. Luckhaus, M. Quack und M. A. Suhm, *J. Chem. Phys.*, **111**, 2565 (1999).
- [Lifshitz81] A. Lifshitz (Hg.), *Shock Waves in Chemistry*, New York (1981).
- [Lightfoot88] P. D. Lightfoot, B. Veyret und R. Lesclaux, *Chem. Phys. Lett.*, **150**, 120 (1988).
- [Lightfoot91] P. D. Lightfoot und A. A. Jemi-Alade, *J. Photochem. Photobiol. A*, **59**, 1 (1991).
- [Lii80] R.-R. Lii, R. A. Gorse, M. C. Sauer und S. Gordon, *J. Phys. Chem.*, **84**, 819 (1980).
- [Lin90] S. Lin, Z. Sun, B. Wu und C. Chen, *J. Appl. Phys.*, **67**, 634 (1990).
- [Lindemann22] F. Lindemann, *Trans. Faraday Soc.*, **17**, 598 (1922).
- [Lokai87] P. Lokai, B. Burghardt, D. Basting und W. Mückenheim, *Laser und Optik*, **3**, 302 (1987).

- [Luther78] K. Luther und J. Troe, *XVII. Intern. Symp. on Combustion*, Combustion Institute, Pittsburgh, 535 (1978).
- [Martinez84] O. E. Martinez, J. P. Gordon und R. L. Fork, *J. Opt. Soc. Am. A*, **1**, 1003 (1984).
- [MathCad97] MathCad, *MathCad 7 Professional*, MathSoft Inc., USA (1997).
- [Mathematica99] Mathematica, *Version 4*, Wolfram Research Inc., USA (1999).
- [Magni93] V. Magni, G. Cerullo und S. De Silvestri, *Opt. Comm.*, **96**, 348 (1993).
- [Meyer68] E. Meyer, H. A. Olschewski, J. Troe und H. G. Wagner, *XII. Intern. Symp. on Combustion*, Combustion Institute, Pittsburgh, 345 (1968).
- [ModelMaker00] ModelMaker, *Version 3.0.3*, Cherwell Scientific Publishing Ltd., Oxford, UK (2000).
- [Moulton82] P. F. Moulton, *Opt. News*, **8**, 9 (1982).
- [Nebel91] A. Nebel und R. Beigang, *Optics Letters*, **16**, 1729 (1991).
- [Nebel92] A. Nebel und R. Beigang, *OC*, **94**, 369 (1992).
- [Neunaber95] H. Neunaber, Dissertation, Universität Göttingen (1995).
- [NIST98] NIST, Standard Reference Database 17, Gaithersburg (1998).
- [Oertl66] H. Oertl, *Stoßrohre*, Springer, Wien (1966).
- [Origin00] Origin, *Version 6.1*, OriginLab Corp., Northampton, USA (2000).
- [Patrick82] R. Patrick und M. Pilling, *Chem. Phys. Lett.*, **91**, 343 (1982).
- [Paukert72] T. T. Paukert und H. S. Johnson, *J. Chem. Phys.*, **56**, 4426 (1972).

- [Peters72] J. Peters und G. Mahnen, *XIV. Intern. Symp. on Combustion*, Combustion Institute, Pittsburgh, 133 (1972).
- [Petrov94] V. Petrov, F. Seifert, O. Kittelmann, J. Ringling und F. Noack, *J. Appl. Phys.*, **76**, 7704 (1994).
- [Pitz84] W. J. Pitz, C. K. Westbrook, W. M. Proscia und F. L. Dryer, *XX. Intern. Symp. on Combustion*, Combustion Institute, Pittsburgh, 831 (1984).
- [Pitz86] W. J. Pitz und C. K. Westbrook, *Combustion and Flame*, **63**, 113 (1986).
- [Rapoport86] W. R. Rapoport, *Tunable Solid State Lasers II*, Springer, New York (1986).
- [Ringling93] J. Ringling, O. Kittelmann, F. Noack, G. Korn und S. J., *Optics Letters*, **18**, 2035 (1993).
- [Rotermund98] F. Rotermund und V. Petrov, *Optics Letters*, **23**, 1040 (1998).
- [Röth97] E.-P. Röth, R. Ruhnke, G. Moortgat, R. Meller und W. Schneider, *UV/VIS-Absorption Cross Sections and Quantum Yields for Use in Photochemistry and Atmospheric Modeling*, Forschungszentrum Jülich (1997).
- [Ruscic01] B. Ruscic, D. Feller, D. A. Dixon, K. A. Peterson, L. B. Harding, R. L. Asher und A. F. Wagner, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 1 (2001).
- [Sala80] K. L. Sala und G.-A. Kenney-Wallace, *J. Quantum Electron.*, **16**, 990 (1980).
- [Schmidt87] H. Schmidt und R. Wallenstein, *Laser und Optoelektronik*, **3**, 302 (1987).
- [Scholz95] J. Scholz, Diplomarbeit, Universität Göttingen (1995).
- [Shen84] Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, Wiley, New York (1984).

- [Siegman86] A. E. Siegman, *Lasers*, University Science Books, Mill Valley (1986).
- [Simon90] F.-G. Simon, W. Schneider und G. Moortgat, *Int. J. Chem. Kinet.*, **22**, 791 (1990).
- [Singh71] S. Singh, *Nonlinear Optical Materials*, Handbook of Lasers, CRC Press (1971).
- [Skripko91] G. A. Skripko, S. G. Bartoshevich, I. V. Mikhnyuk und I. G. Tarazevich, *Optics Letters*, **16**, 1726 (1991).
- [Stodat93] Stodat, *Vesion 6.0*, L. Heckmann, H. Neunaber (1993).
- [Tomov82] I. V. Tomov, R. Fedosejews und A. A. Offenberger, *IEEE J. Quantum Elektron.*, **18**, 2048 (1982).
- [Troe69] J. Troe, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **73**, 946 (1969).
- [Troe77a] J. Troe, *J. Chem. Phys.*, **66**, 4745 (1977).
- [Troe77b] J. Troe, *J. Chem. Phys.*, **66**, 4758 (1977).
- [Troe79] J. Troe, *J. Phys. Chem.*, **83**, 114 (1979).
- [Troe81] J. Troe, *J. Chem. Phys.*, **75**, 226 (1981).
- [Troe83] J. Troe, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **87**, 161 (1983).
- [Troe90] J. Troe, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **94**, 1183 (1990).
- [Ukachi92] T. Ukachi, R. J. Lane, W. R. Bosenberg und C. L. Tang, *J. Opt. Soc. Am. B*, **9**, 1128 (1992).
- [Ushakov02] V. Ushakov, *persönliche Mitteilung* (2002).
- [Velsko91] S. P. Velsko, M. Webb, L. Davis und C. Huang, *IEEE J. Quantum Elektron.*, **27**, 2182 (1991).
- [Walker88] R. W. Walker, *XXII. Intern. Symp. on Combustion*, Combustion Institute, Pittsburgh, 883 (1988).

- [Wall90] K. F. Wall und A. Sanchez, *The Lincoln Laboratory Journal*, **3**, 447 (1990).
- [Warnatz80] J. Warnatz, *Modelling of Chemical reaction Systems*, Springer, New York (1980).
- [Warnatz84] J. Warnatz, *Combustion Chemistry*, Gardiner, W. C., Springer, New York (1984).
- [Weiner98] A. M. Weiner, A. M. Kan'an und D. E. Leaird, *J. Opt. Soc. Am.*, **23**, 1441 (1998).
- [Willner91] J. Willner, Dissertation, Universität Göttingen (1991).
- [Zernike73] F. Zernike und M. Midwinter, *Applied Nonlinear Optics*, Wiley, New York (1973).
- [Ziegler98] L. D. Ziegler, J. Morais, Y. Zhou, S. Constantine, M. K. Reed, M. K. Steiner-Shephard und D. Lommel, *IEEE J. Quantum Electron.*, **34**, 1758 (1998).

Abbildungsverzeichnis

2.1	Quasi- <i>cw</i> -Absorptionsspektroskopie	9
3.1	Weg-Zeit-Diagramm einer Stoßwellenausbreitung	14
3.2	Stoßwellenapparatur	18
3.3	Ideales und gestörtes Drucksignal	21
3.4	„Klassische“ Detektionsanordnung	24
4.1	Vier-Niveau-System eines Ti:Saphir-Kristalls	32
4.2	Aufbau eines Ti:Saphir-Resonators	33
4.3	Vektordarstellung eines Lichtstrahls	35
4.4	Stabilitätsbereiche des Ti:Saphir-Laserresonators	37
4.5	Intensitätsverlauf bei gepulstem Betrieb	39
4.6	Selbstfokussierung und <i>hard aperture</i>	40
4.7	Selbstphasenmodulation eines gaußförmigen Pulses	42
4.8	GVD-Kompensation mittels einer Prismenkombination	44
4.9	Phasenangepassungswinkel für <i>negativ uniaxiale</i> Kristalle	47
4.10	Pulsverlängerung und Effizienz der SHG	51
4.11	Phasenangepassungswinkel und <i>Figure of Merit</i>	53
4.12	Ti:Saphir-Resonator und Autokorrelation	56
4.13	Aufbau des Nd:YVO ₄ -Pumplasers	58
4.14	GVD-Kompensation mit vier Prismen	59
4.15	Leistung und Bandbreite des Ti:-Saphir-Lasers	59
4.16	Frequenzkonversionen und Anordnung am Stoßwellenrohr	61
4.17	Störungen der Signalaufnahme	63
4.18	Dreifachdurchgang und Solarisation	64
4.19	Detektionsanordnungen	67

5.1	Simulation der H_2O_2 - und HO_2 -Konzentrationen	71
5.2	Temperaturabhängige UV-Spektren von HO_2	77
5.3	Sensitivität der H_2O_2 -Konzentrationen	79
5.4	Sensitivität der HO_2 -Konzentrationen	80
5.5	Signale nach Dreifachdurchgang	82
5.6	Absorptionskoeffizienten des H_2O_2	83
5.7	Konzentrationsbestimmung während des Einfüllvorgangs	84
5.8	Signale nach Einfachdurchgang	86
5.9	Signale mit UV-Lampe bei 230 nm	87
5.10	Simulation mit Korrektur von k_1 aus [Hippler95]	88
5.11	<i>Arrheniusauftragung</i> von k_1 nach der Korrektur	90
5.12	Simulationen mit Korrekturen von k_1 und k_4 bzw. k_1 und k_3	92
5.13	Zeitpunkt der maximalen HO_2 -Konzentration im H_2O_2 -Zerfall	93
5.14	Sensitivitätsanalyse der Simulationen auf k_1	94
5.15	Sensitivitätsanalysen der Simulationen auf k_4 bzw. C_3	95
5.16	<i>Arrhenius</i> -Auftragung von k_4	96
5.17	Auftragung von C_3	97
6.1	Signale und Anpassung der Messungen bei 290 nm und 4 bar.	100
6.2	<i>Arrhenius</i> -Auftragung von k_1 bei 1, 4, und 15 bar	103
6.3	<i>Arrhenius</i> -Auftragung von k_{uni} bei 1, 4, und 15 bar	104
6.4	Einfluß von F_{cent} auf die Form der <i>Fall-Off</i> -Kurve	108
6.5	<i>Fall-Off</i> -Kurven für den unimolekularen H_2O_2 -Zerfall	109
7.1	Sensitivität der OH-Konzentrationen	113
7.2	Vergleich der druckabhängigen Geschwindigkeitskonstanten	115
7.3	Anpassungen an ein OH-Konzentrations-Profil	117
7.4	<i>Arrhenius</i> -Auftragung von k_3	118
8.1	Vergleich der Signalqualität	122
8.2	Vergleich der Zerfallskonstanten k_1 mit Literaturwerten	125
8.3	<i>Fall-Off</i> -Kurven für k_1 mit theoretisch berechnetem k_∞	129
8.4	Vergleich der Ergebnisse für k_4 mit der Literatur	132
8.5	Vergleich der Ergebnisse für k_3 mit der Literatur	133

A.1	Signale und Anpassung der Messungen mit dreifachem Laser- durchgang bei 215 nm	137
A.2	Signale und Anpassung der Messungen mit einfachem Laser- durchgang bei 215 nm	139
A.3	Signale und Anpassung der Messungen mit UV-Lampe bei 230 nm	141
A.4	Signale und Anpassung der Messungen bei 290 nm und 1 bar. .	143
A.5	Signale und Anpassung der Messungen bei 290 nm und 15 bar.	145

Tabellenverzeichnis

4.1	Optische Eigenschaften von LBO, BBO und LiIO ₃	52
4.2	Parameter des Ti:Saphir-Resonators	55
5.1	Literaturwerte der Geschwindigkeitskonstanten $k_1 - k_4$	74
8.1	Vergleich der k_∞^{rec} für die OH-Rekombination	128
A.1	Experimente mit dreifachem Laserdurchgang bei 215 nm	136
A.2	Experimente mit einfachem Laserdurchgang bei 215 nm	138
A.3	Experimente mit UV-Lampe bei 230 nm	140
A.4	Experimente bei 290 nm und 1 bar	142
A.5	Experimente bei 290 nm und 15 bar	144
A.6	Experimente bei 290 nm und 4 bar	146

Lebenslauf

Am 28.09.1971 wurde ich, Christoph Kappel, als Sohn von Werner Kappel und Gudrun Kappel, geb. Bomm, in Bendorf/Rhein geboren. Nach dem Besuch der Grundschulen in Koblenz-Karthause und Vallendar von 1978 bis 1982 wechselte ich auf das Johannesgymnasium Lahnstein. Dort erwarb ich im Mai 1991 die Allgemeine Hochschulreife. Von Juli 1991 bis September 1992 leistete ich meinen Zivildienst in der Neurologischen Klinik in Vallendar.

Zum Wintersemester 1992/93 immatrikulierte ich mich an der Johannes-Gutenberg-Universität in Mainz für den Diplomstudiengang Chemie und bestand dort im August 1994 die Diplomvorprüfungen. Ab dem Wintersemester 1994/95 setzte ich mein Studium an der Ruprecht-Karls-Universität in Heidelberg fort. Im Rahmen eines Erasmus-Programms studierte ich von Januar bis Juli 1996 an der Université de Montpellier, Frankreich. Im Wintersemester 1997/98 begann ich unter der Leitung von Herrn Professor Dr. J. Wolfrum am Physikalisch-Chemischen Institut meine Diplomarbeit mit dem Thema „Spektroskopische Untersuchung der Bildung von Sauerstoffatomen während der Reaktion translationsangeregter Wasserstoffatome mit molekularem Sauerstoff“ und erwarb im September 1998 das Diplom der Fakultät für Chemie.

Seit November 1998 bin ich als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikalische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen im Arbeitskreis von Herrn Professor Dr. J. Troe angestellt. Hier beschäftigte ich mich mit dem Aufbau eines Lasersystems für den Absorptionsnachweis in Stoßwellenexperimenten und der Untersuchung des thermischen Zerfalls von Wasserstoffperoxid und seinen Folgereaktionen.