



Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

Eidgenössisches Departement für
Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation UVEK
Bundesamt für Energie BFE

INVESTIGATION OF REACTIONS AND SPECIES DOMINATING LOW TEMPERATURE COMBUSTION

Zwischenbericht

Ausgearbeitet durch

Thomas Gerber, Paul Scherrer Institut

Molekulare Dynamik, CH-5330 Villigen, thomas.gerber@psi.ch, <http://rag.web.psi.ch/>

Impressum

Datum: 28. Juni 2008

Im Auftrag des Bundesamt für Energie, Forschungsprogramm Verbrennung

Mühlestrasse 4, CH-3063 Ittigen

Postadresse: CH-3003 Bern

Tel. +41 31 322 56 11, Fax +41 31 323 25 00

www.bfe.admin.ch

BFE-Bereichsleiter, sandra.hermle@bfe.admin.ch

BFE-Projektnummer: 101969

Bezugsort der Publikation: www.energieforschung.ch

Für den Inhalt und die Schlussfolgerungen ist ausschliesslich der Autor dieses Berichts verantwortlich.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	2
1. Ausgangslage.....	2
2. Ziel der Arbeit	3
3. Methode.....	3
4. Ergebnisse.....	4
5. Diskussion	6
6. Schlussfolgerungen.....	6
Referenzen	7

Zusammenfassung

Die ab initio Berechnungen von Molekülen und die damit hergeleiteten chemischen Reaktionsraten sind noch zuwenig zuverlässig. Wir führen zustandsspezifische Messungen an gut untersuchten Molekülen wie H₂CO und HO₂ durch, um mit den erhaltenen Daten die heute angewandten rechnerischen Methoden zu kontrollieren und zu verbessern. Für entsprechende Messungen steht uns ein Labor mit Nanosekunden- und Femtosekunden-Lasern zur Verfügung. Die jetzt im Betrieb stehende Vacuum-UltraViolet (VUV) Strahllinie an der Swiss Light Source (SLS) wird für die Vorbereitung der laserspektroskopischen Messungen ausschlaggebend sein. Laserspektroskopische und massenspektrometrische Messmethoden werden kombiniert eingesetzt. Alle verfügbaren experimentellen Methoden werden eingesetzt, um die Reaktionsmechanismen und die Dynamik von Alkylperoxy-Radikalen aufzuzeigen. Aus den Messungen können thermochemische Daten dieser, für die Zündung von Flammen wichtigen, Radikale bestimmt werden. Wir erwarten, dass Daten von Peroxy Radikalen, die in heutigen Verbrennungsmodellen verwendet werden, mit grösserer Genauigkeit bestimmt werden können. Diese höhere Genauigkeit wird entscheidend sein, um insbesondere das Zündverhalten von brennbaren Gemischen mit besserem Erfolg als bisher zu modellieren.

1. Ausgangslage

Die im Zwischenbericht 2007 beschriebene Ausgangslage der Verbrennungsforschung auf molekularer Ebene änderte sich im Berichtsjahr nur graduell. Weiterhin gilt, dass die heute in Modellen verwendeten, verbrennungschemischen Daten experimentell bestimmt¹ wurden und noch immer mit grossen Unsicherheiten behaftet sind. Obschon die Theorien, die erlauben, das Reaktionsverhalten von Molekülen rechnerisch herzuleiten, immer besser werden, sind auch sie nur beschränkt einsetzbar, um die Kinetik von Radikalen genauer zu bestimmen. Mit zunehmenden Ansprüchen an die Genauigkeit werden „ab initio“ Berechnungen so umfangreich, dass sie mit vernünftigem Aufwand nicht mehr durchgeführt werden können.

Die experimentelle Bestimmung von Daten bleibt deshalb weiterhin zentral. Allerdings macht es aus unserer Sicht wenig Sinn, die bisher durchgeföhrten kinetischen Experimente zu verbessern und breiter anzuwenden. Vielmehr müssen die molekularen Eigenschaften der in einem Verbrennungsprozess involvierten Spezies eruiert werden. Mit genauen Daten auf molekularer Ebene können einerseits experimentell bestimmte Zustandsenergien und Dissoziationswellen von Radikalen direkt verwendet werden, um mit verkürzten Rechnungen deren Verhalten in einem Verbrennungsprozess zu bestimmen. Andererseits dienen experimentelle Daten dazu, die Genauigkeit von ab initio Rechnungen zu kontrollieren und evtl. zu verbessern. Dazu bedarf es eines iterativen Abwägens, was genauer ist: Das Experiment oder die Rechnung. Obschon in einzelnen Fällen absolute Genauigkeiten bestimmt werden können, wird ein endgültiger Entscheid wohl erst dann möglich werden, wenn die Eigenschaften der involvierten Moleküle (z.B. alle Bildungsenthalpien²) in konsistenter Weise in einen Zusammenhang gesetzt werden können.

2. Ziel der Arbeit

Das hier beschriebene Projekt hat gemäss der oben dargestellten doppelten Verwendung von experimentellen Daten in Verbrennungsmodellen zwei Ziele:

- Exakte Messungen von molekularen Eigenschaften von schon weitreichend untersuchten und spektroskopisch gut zugänglichen kleinen Molekülen und Radikalen (z.B. H_2CO , HO_2). Besondere interessierende Eigenschaften sind die zustandspezifische Bindungsenergien und die mikrokanonische Dissoziationsraten. Die Messungen sollen direkt mit theoretisch errechneten Daten verglichen werden.
- Die Anwendung der erarbeiteten Messtechniken auf Alkylperoxy-Radikale, um die Datenbasis dieser Klasse von Molekülen, die in der Verbrennung und in der Atmosphärenchemie eine wesentliche Rolle spielen, mit direkt verwendbaren gemessenen Daten zu verbessern.

3. Methode

Zu den im letzten Bericht erwähnten PHOFEX (Photo-Fragment excitation) Experimente wurden auch ergänzende, früher entwickelte, spektroskopische Methoden integriert. Im neuen nun operationellen Molekularstrahlexperiment können LIF- (Laser Induzierte Fluoreszenz, CRD- (Cavity RingDown) und alle Varianten von FWM- (Four Wave Mixing) Methoden wahlweise auf die in einem Molekularstrahl präparierten Moleküle angewandt werden.

Femtosekunden-FWM Experimente können durchgeführt werden, um die Dynamik von Molekülen zu vermessen. Femtosekunden-CARS, eine Variante der FWM-Spektroskopien, erlaubt die Verfolgung der Dynamik von einem ensemble von kohärent angeregten Vibrationen in einem Molekül. Molekülvibrationen (und Rotationen) können durch Stöße beeinflusst werden. Indem ein plötzlich hergestellter zusammengesetzter Zustand zu verschiedenen Zeiten nach seiner Anregung (pump) immer wieder abgefragt wird (probe) erhält man aus der Auswertung des gemessenen Signals Information über die Stoßprozesse.

Als weiteres Standbein unserer Experimentiermethoden gelten alle Arten der Massenspektrometrie. Verschiedene TOF (Time of Flight)-Massenspektrometer sind gegenwärtig im Einsatz. Alle Massenspektrometer sind mit Quellen ausgerüstet, die erlauben, durch eine schnelle Expansion in ein Vakuum kalte Moleküle und Radikale, d.h. Verbindungen die weder vibratorisch angeregt sind noch rotieren, in grosser Menge herzustellen.

Die bisherigen Kenntnisse reichen noch nicht aus, um PHOFEX and fs-CARS Techniken direkt auf Peroxy-Radikale anzuwenden. Um eine gute spektroskopische Basis dieser Radikale zu erarbeiten sind zusätzliche Messungen im VUV- Spektralbereich (Vakuum Ultraviolett) notwendig. Im Gegensatz zu Formaldehyd sind die interessierenden Zustände entweder im Infrarot oder dann eben im VUV Spektralbereich zugänglich. Alle Zustände, auch die niedrig-energetischen, können mit nichtlinearen Methoden am genauesten untersucht werden. Dafür sind allerdings genauere Kenntnisse der bisher kaum untersuchten hoch-energetischen Zustände bis zur Ionisationsgrenze bei 10 eV notwendig.

Dahingehende VUV – Experimente werden wir an der SLS/VUV beamline durchführen. Gegenwärtig ist die beamline in der „pilot phase“, d.h. ausgewählte externe Benutzer führen erste Experimente durch. Diese Benutzer sind bereit, mit uns noch fehlende Komponenten einzubauen oder sogar zu entwickeln. Sie nehmen in Kauf, dass sie Ihre Ziele evtl. nicht im ersten Anlauf erreichen.

Entsprechend dem oben formulierten doppelten Ziel erwarten wir zwei Resultate:

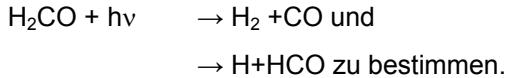
- Geeignete Datensätze, um die Mechanismen der Dissoziation von angeregtem H_2CO , und möglicherweise HO_2 zu erklären. Die Komplementarität der Messungen im fs- und ns- Zeitbereich sollte am Beispiel dieser Moleküle klar hervorgehen. Die gemessenen Daten werden unimolekulare Dissoziationsmodelle so bestätigen, dass sie anschliessend mit grösserer Zuverlässigkeit auf andere Moleküle angewendet werden können.
- Dissoziationspfade und Dissoziationsenergien werden quantifiziert. Durch die Kombination von Synchrotron VUV- Spektroskopien und Laser Messungen können die Dissoziationsenergie von HO_2 und Alkyl-Peroxy Radikalen wesentlich genauer als bisher bestimmt werden. Entsprechend Messungen können unmittelbar verwendet werden, um die Zuverlässigkeit und Genauigkeit bestehender Verbrennungsmodelle zu verbessern.

4. Ergebnisse

Alle Laborarbeiten wurden im ersten Halbjahr 08 durch den Bau einer neuen an unser Labor angrenzende Halle enorm gestört. Viele Messungen mussten wegen der auftretenden Vibrationen verworfen werden. Zudem führten Staubimmissionen zu Schäden an den Lasersystemen, was ausser einem grossen Zeitverlust auch einen finanziellen Schaden nach sich zog.

In einer Zusammenarbeit mit Anna Schulenburg, einer Assistentin in der VUV Gruppe von Prof. F. Merkt, wurden hoch angeregte Rydberg-Zustände von Formaldehyd vermessen. Die Doktorandin Margarete Meisinger wurde für einige Zeit an dieses Labor delegiert. Die im letzten Jahr gemessenen Daten wurden jetzt ausgewertet und publiziert³. Für eine weitere Publikation fehlen noch einige Daten, die nach Möglichkeit nachgemessen werden sollen.

An der Dissoziation von Formaldehyd konnte nur beschränkt weitergearbeitet werden. Im Moment geht es darum die Verteilung der Dissoziation auf die beiden Dissoziationskanäle



Nachdem ein Formaldehydmolekül mit einem Photon in einen Singlet-Zustand angeregt wurde kann es nach kurzer Zeit in eine anderen Singlet- oder Triplet-Zustand übergehen. Aus diesen Zuständen werden die beiden genannten Kanäle mit je einer bestimmten Wahrscheinlichkeit bedient. Die effektive Verteilung der Produkte H_2 und H hängt somit von der Übergangswahrscheinlichkeit in die beiden möglichen Zustände und der nachfolgenden Dissoziationswahrscheinlichkeit in einen der beiden Kanäle ab. Jeder Schritt hängt von der im momentan eingenommenen Zustand zur Verfügung stehenden Energie ab.

Es wird nun versucht, H_2CO direkt in einen (diskreten) Triplet-Zustand anzuregen, und die Verteilung der daraus folgenden Produkte zu bestimmen. Dieses Vorhaben wird durch die sehr schwachen Anregungsübergänge erschwert. Da es uns kürzlich gelungen ist, Mit LIG-Methoden (Laser Induzierte Gitter) auch extrem schwache Übergänge in Methan⁴ anzuregen sind wir zuversichtlich das Ziel auch im Fall von H_2CO zu erreichen.

Dank der neu eingerichteten Apparatur und der in Betrieb genommenen Schlitzdüse konnten hochaufgelöste Spektren von C_2 aufgenommen werden. Mit dem erreichten hohen Signal/Rausch Abstand können, trotz komplexer und dichter Spektren in C_2 , Perturbations-Studien angegangen werden⁵. Hochangeregte Vibrationen eines tiefer liegenden elektronischen Zustandes treten in Resonanz mit den oberen Zuständen des Swan-Überganges. Die Swan Übergänge sind vor allem bekannt aus der in der Verbrennungsforschung of angewandten CARS – Thermometrie. Die Auswertung der CARS – Spektren liefern falsche Temperaturmessungen, falls der Einfluss der Swan Übergänge nicht berücksichtigt wird.

Die Funktion des Femtosekunden-Laboratoriums wird weiterhin für zwei Aufgaben eingesetzt:

Erstens steht der fs-Laser für massenspektrometrische Messungen im Einsatz. Die untersuchten Moleküle werden mit fs-Pulsen ionisiert. Damit kann am ehesten eine „saubere“ Ionisation ohne Dissoziationsprodukte erzielt werden.

Zweitens werden fs-FWM Messungen an verbrennungsrelevanten Molekülen weiter geführt. Im letzten Jahr wurden Messungen zur Unterscheidung von nichtresonanten Raman Beiträgen aus dem Grundzustand von den eigentlichen Signalen vervollständigt. Dabei wurde das molekulare System mit Licht im Infraroten Bereich angeregt (pump) und mit infrarotem bzw. ultraviolettem Licht abgefragt (probe). Ähnliche Messungen wurden nun auch mit einer ultravioletten Anregung durchgeführt. Auf diese Weise können zwar Dynamiken in angeregten Zuständen verfolgt werden, aber die Kombination UV-UV eröffnet auch weiter Anregungsschemata, so dass genau abgeklärt werden muss, welche Übergänge nun wirklich zum gemessenen Signal beitragen. Die letztjährigen Messungen im Infrarot ergaben Informationen über die Ensemble Dynamik der Zustände im elektronischen Grundzustand. Die neuen Messungen im UV-Bereich zeigen nun, zumindest in der Anwendung auf Formaldehyd, dass die Dynamik von angeregten, - auch von dissoziierenden, Zuständen erfasst werden kann. Die Auswertung der gemessenen Transienten erfolgt über Modellrechnung. Mit bekannten Moleküldaten (die müssen eben wirklich bekannt sein, was wir mit Hilfe der anderen Methoden leisten wollen) können die Messungen simuliert werden. Die optimale Anpassung der theoretischen Kurve an die gemessenen Daten ergibt Auskunft über Relaxations- und Dissoziationsraten. Diese Auswertung im Falle von Formaldehyd ist noch im Gang.

Ausser mit Formaldehyd wurden erste Versuche mit 1,5-Hexadiyn durchgeführt. Diese Spezies spielt eine Rolle bei der Bildung von Kohlenwasserstoff-Ringen. Somit ist sie ein wichtiges Molekül im Mechanismus, der die Entstehung von Russ beschreiben soll. In diesen Experimenten wurde nicht nur

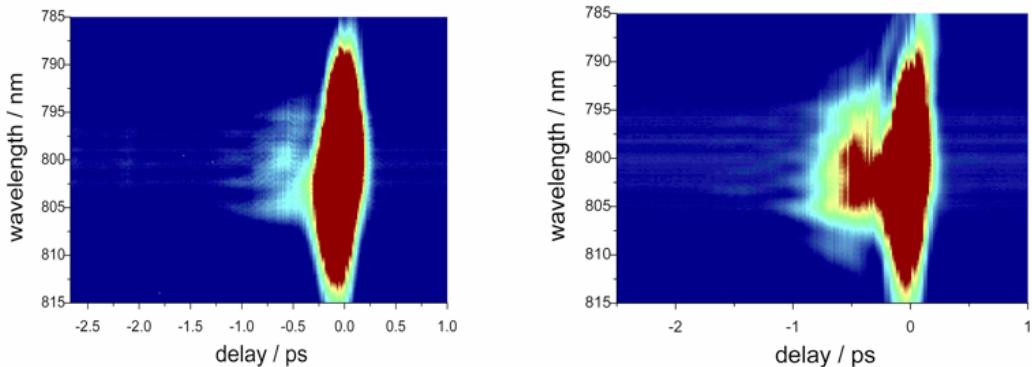


Bild 1: Die Graphiken zeigen die Spektren (Abszisse) des Signals zu jeder Verzögerungszeit zwischen „Pump“ und „Probe“ (Koordinate). Negative Zeiten bedeuten: Die Probe erfolgt nach dem Pumpen. Rechts sind die Signale für eine 1:1 Mischung von 1,5 hexadiyne und n-pentane dargestellt und links für pentane allein (100%).

die Intensität des Signals gemessen, sondern auch dessen spektrale Verteilung. Mit Hilfe eines Spektrometers und einer verstärkten Kamera können solche Spektren relativ einfach erfasst werden solange die Signale genügend stark sind. Das Bild 1. zeigt Spektren, aufgenommen einmal in 1,5-Hexadiyne gemischt mit Pentane und einmal in Pentane allein, in Abhängigkeit der Verzögerungszeit zwischen Anregung und Abfrage. Hexadiyne kann nicht rein in den Versuch eingeführt werden, da es aus Stabilitätsgründen nur als Mischung mit Pentane gelagert werden kann. In den Graphiken bedeuten negative Verzögerungszeiten „positive“ Verzögerungen zwischen Pumpen und Proben. Beim Delay -1 ps erfolgt die Abfrage also nach +1 ps nachdem das System angeregt wurde. Vergleicht man nun, - wie in einem „klassischen“ pump-probe Experiment -, nur die Transienten beider Messungen, also die nicht spektral zerlegten Intensitäten in Abhängigkeit der Verzögerungszeit, kann nur ein schlecht auswertbarer Unterschied bestgestellt werden. Die beiden Signale unterscheiden sich jedoch stark in den Entwicklungen der spektralen Komponenten in Abhängigkeit von der Zeit. Bild 2. zeigt die Spektren, die nach einer Verzögerungszeit von 0.7 ps in beiden Versuchen (Bild 1) erhalten wurden. Die unterschiedliche Signalhöhe ist willkürlich und zeigt keinen physikalischen Belang. Wichtig in diesen Kurven sind die Anzahl Maxima und deren relative Lage.

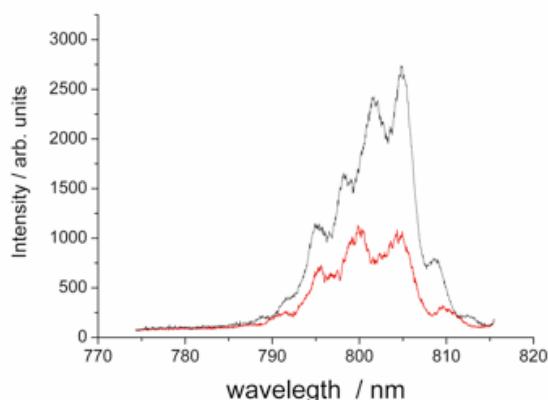


Bild 2: Die zwei Kurven entsprechen den Spektren von Hexadiyne + Pentane (obere Kurve) und Pentane aufgenommen bei einer Verzögerungszeit von 0.7 ps. Währenddem die Transienten in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit wenig Unterschied aufweisen, sind die spektralen Unterschiede deutlich zu sehen.

Wir werden diese Messmethode mit spektral aufgelösten Spektren weiterführen. Allerdings stehen wir mit unserem Laser-System am Anschlag: Eine spektrale Auflösung bedingt ein kräftiges Signal und das wiederum eine kräftigen Laser. Unser 12 jähriges System erreicht die spezifizierten 1 mJ Pulsennergie nicht mehr ganz. Deshalb bemühen wir uns um einen weiterführenden Ersatz.

Der Aufbau der VUV Strahllinie ist soweit abgeschlossen, dass ein erster rudimentärer Betrieb aufgenommen werden kann. Die Spezifikationen der Beamline (Flux & Auflösung) können innerhalb von einem Faktor drei erfüllt werden. Insbesondere die Auflösung wird sobald möglich auf Spezifikation getrimmt, da sie ausschliesslich durch eine noch nicht optimale Justierung bedingt ist. Die korrekte Justierung erweist sich allerdings als zeitlich sehr aufwändig.

Im Moment liegt der Schwerpunkt bei der Pepico (Photo electron photo ion coincidence) Versuchseinrichtung. Als Besonderheit wird unserer

Beamline über eine „electron-velocity-imaging“ Einrichtung verfügen. Damit kann die Energie von Elektronen, die in Ionisationsprozessen frei werden, eruiert werden. Erste Spektren liegen vor.

Mit Prof. Ingo Fischer von der Uni Würzburg wurden erste Messungen an Ally erfolgreich durchgeführt. Allerdings laufen die Messungen noch unter der Rubrik „Standard“. Wir sind aber sehr zuversichtlich, dass die nächsten Messungen an der Front stattfinden.

5. Diskussion

Das erste Elektron-Spektrum an der VUV beamline kann sicherlich als Durchbruch (maschinell) betrachtet werden und ist richtig motivierend. Somit sind wir jetzt, nach einer nicht aufholbaren Verzögerung, wieder im richtigen Tempo unterwegs.

Die Laser Spektroskopie leidet unter drei Komponenten: 1) Bauarbeiten und Umzug rund um unser Labor, 2) ins Alter kommendes Material und 3) Manpower.

Nur Punkt 1) wird sich bis im Herbst mit dem Abschluss der Bauerei von selbst ergeben. Ein Gesuch für ein neues fs-ps tandem Lasersystem (Punkt 2) wurde von der FOKO soeben abgelehnt. Der Antrag wurde vor allem auf die Weiterführung der fs-FWM Messmethoden ausgelegt, wobei neu die Pulsdauer der pump- und probe-Pulse varierbar sein soll, um bestimmte Eigenschaften der FWM-Methode besser ausnutzen zu können (s. oben: spektrale Zerlegung im Fall Hexadiyne). Das genügt als Begründung offenbar nicht. Wir werden das Gesuch, erweitert mit einem technischen Teil in Hinblick auf eine Zusammenarbeit mit dem zukünftigen Free-Electron Laser am PSI, wieder einreichen.

Zu Punkt 3. Der Abgang von Marek Tulej hinterlässt eine grosse Lücke. Messungen und deren Auswertung müssen jetzt vermehrt eher seriell als parallel durchgeführt werden. Bis Ende Jahr sollte ein Antrag für eine neue Doktorandenstelle ausgearbeitet sein. Margarethe Meisinger wird ihre Dissertation bis Ende dieses Jahr abschliessen. Die Ausarbeitung von einem Gesuche für einen Wissenschaftler auf post-Doc Stufe bindet zusätzliche Kräfte. Es ist fraglich, ob alle vorgenommenen Aufgaben in der gesetzten Frist ausgeführt werden können.

Im Weiteren versuchten wir, in einem europäischen Verbund, eine COST Action zu definieren. Unter der Leitung von Dr. Frédérique Battin-Leclerc (Nancy, France) wurde im Januar 08 ein Vorschlag für eine Aktion mit dem Titel „Detailed chemical kinetic models for cleaner combustion“ eingegeben.

ABSTRACT

The key objective of this Action is to promote cleaner and more efficient combustion technologies through the development of theoretically grounded and more accurate chemical models. This will be achieved by bringing together experts from 18 European countries and working on the theory and computation of elementary reactions, on detailed kinetic modelling in a variety of combustion environments, on experimental measurements in reactors, rapid compression machines, shock tubes and burners and on the assemblage, as well, of technologically advanced industrial devices.

This is motivated by the fact that the current models which have been developed for the combustion of hydrocarbons and oxygenated compounds present in natural gas, kerosene, gasoline, diesel and bio-fuels do a reasonable job in predicting auto-ignition and flame propagation parameters, and the formation of the main regulated pollutants. However their success rate deteriorates sharply in the prediction of the formation of minor products (alkenes, dienes, aromatics, aldehydes) and soot nano-particles, which have a deleterious impact on both the environment and on human health. It is extremely important to address these problems and take a big step forward in our understanding of this economically valuable, politically and socially desirable and scientifically challenging issue.

Von 75 eingereichten Gesuchen erreichten wir Platz 29. Leider schafften nur 25 den Limit. In Anbetracht der relativ guten Platzierung erwägen wir, das Gesuch in verbesserter Form auf den nächsten Termin im Herbst wiederum einzureichen. Für uns interessant ist, dass die aktive Teilnahme an einer Cost Action vom SER mit einer Unterstützung bis zu einer Doktorandenstelle „honoriert“ würde.

6. Schlussfolgerungen

Die Arbeiten an der VUV beamline sind wiederum auf Kurs. Die personellen Engpässe sind offensichtlich und zwingen uns zur Konzentration auf Kernaufgaben. Trotzdem müssen wir Umwege in Kauf nehmen, da z.B. die mit der VUV beamline zu erarbeitenden Energiedaten zu peroxy-Radikalen noch nicht vorliegen. Wir werden trotzdem versuchen, Peroxyle direkt laserspektroskopisch anzugehen.

Referenzen

- ¹ J. A. Miller, M. J. Pilling, and E. Troe, Proceedings of The Combustion Institute **30**, 43 (2005).
- ² G. Tasi, R. Izsak, G. Matisz, A. G. Csaszar, M. Kallay, B. Ruscic, and J. F. Stanton, Chemphyschem **7** (8), 1664 (2006).
- ³ A. M. Schulenburg, M. Meisinger, P. P. Radi, and F. Merkt, Journal of Molecular Spectroscopy **250** (1), 44 (2008).
- ⁴ Kozlov D. N., Radi P. P., "Detection of vibrational overtone excitation in methane by laser-induced grating spectroscopy", to be published
- ⁵ F. J. Mazzotti, E. Achkasova, R. Chauhan, M. Tulej, P. P. Radi, and J. P. Maier, Physical Chemistry Chemical Physics **10** (1), 136 (2008).