

**Claudia Kappler**

**Untersuchungen komplex-  
bildender bimolekularer  
Reaktionen in der Gasphase  
mit laserspektroskopischen  
Methoden und statistischer  
Reaktionstheorie**



Scientific  
Publishing



Claudia Kappler

**Untersuchungen komplexbildender bimolekularer Reaktionen  
in der Gasphase mit laserspektroskopischen Methoden und  
statistischer Reaktionstheorie**



# **Untersuchungen komplexbildender bimolekularer Reaktionen in der Gasphase mit laserspektroskopischen Methoden und statistischer Reaktionstheorie**

von  
Claudia Kappler

Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie  
Fakultät für Chemie und Biowissenschaften, 2010  
Tag der mündlichen Prüfung: 13.07.2010  
Referenten: Prof. Dr. M. Olzmann, Prof. Dr. R. Suntz

## Impressum

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

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



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

KIT Scientific Publishing 2010  
Print on Demand

ISBN 978-3-86644-567-3





# Untersuchungen komplexbildender bimolekularer Reaktionen in der Gasphase mit laserspektroskopischen Methoden und statistischer Reaktionstheorie

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

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

DISSERTATION

von

Dipl.-Chem. Claudia Kappler  
aus Pforzheim

Dekan: Prof. Dr. S. Bräse

Referent: Prof. Dr. M. Olzmann

Korreferent: Prof. Dr. R. Suntz

Tag der mündlichen Prüfung: 13.07.2010



# Dank

An dieser Stelle möchte ich mich bei einigen Personen, die am Gelingen dieser Arbeit Anteil hatten, bedanken. Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. M. Olzmann für die Möglichkeit, die Dissertation in seiner Arbeitsgruppe anzufertigen, das Interesse am Gelingen der Arbeit, die gewährten Freiheiten und nicht zuletzt für all die interessanten Diskussionen, die nicht ausschließlich auf fachliche Aspekte beschränkt waren.

Ein weiterer Dank gilt Herrn Dr. F. Striebel für die hilfreiche Unterstützung vor allem, aber nicht ausschließlich in experimentellen Belangen, die stete Diskussionsbereitschaft und die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Herrn Dr. M. Szöri möchte ich für die quantenchemischen Berechnungen und Diskussionen über die Reaktion  $\text{OH} + \text{Propen}$  herzlich bedanken. Ebenso geht ein Dank an Frau Dr. J. Zádor für den unkomplizierten Informationsaustausch und die fruchtbaren Diskussionen zu den Experimenten und Berechnungen zur Reaktion von  $\text{OH}$  mit Propen.

Ein großer Dank geht auch an alle Mitglieder der Arbeitsgruppe für die wirklich sehr angenehme und lockere Arbeitsatmosphäre. Besonders sind hier Frau Dr. M. Klinger, Frau Dr. A. Busch, Herr Dr. O. Welz und Herr Dr. S. H. Dürrstein zu nennen: Vielen Dank für die konstruktiven Diskussionen, Hilfestellungen und Anregungen und natürlich auch für die interessanten Gespräche nicht-fachlicher Natur. Bei den studentischen Mitarbeitern Johannes Kiecherer und Lennart Brütsch möchte ich mich für die tolle Mitarbeit an den Experimenten zur Reaktion  $\text{NCN} + \text{NO}_2$  bedanken. Für die richtigen *vibrations* beim Justieren der Laser danke ich Lenny Kravitz, Kruder & Dorfmeister und Peter Fox.

Für die immer schnelle und kompetente Hilfe möchte ich mich zudem bei den Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt und der Elektronikwerkstatt bedanken. Stellvertretend sei an dieser Stelle den Werkstattleitern Herrn D. Walz und Herrn K. Stree gedankt. Bei den technischen Mitarbeitern unserer Arbeitsgruppe – P. Hibomvski und D. Kelly – möchte ich mich für die Behebung der verschiedensten Probleme ebenso bedanken.

Nicht zuletzt geht ein herzlicher Dank an meine Eltern und an Christian für die anhaltende Unterstützung und fortwährende Motivation.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Allgemeine Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>Experimentelle Grundlagen</b>	<b>11</b>
3.1	Laserinduzierte Fluoreszenz . . . . .	12
3.2	Experimenteller Aufbau . . . . .	15
3.3	Hochdruckexperimente . . . . .	17
3.4	Niederdruckexperimente . . . . .	18
3.5	Herstellung der Gasmischungen . . . . .	20
3.6	Fehlerbetrachtung . . . . .	21
<b>4</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>25</b>
4.1	Lindemann-Mechanismus . . . . .	25
4.2	Berechnung der spezifischen Geschwindigkeitskonstante $k(E)$ . . . . .	27
4.2.1	Reaktionen mit starren Übergangszuständen . . . . .	32
4.2.2	Reaktionen mit lockeren Übergangszuständen . . . . .	32
4.3	Berechnung der energetischen Verteilung $n(E)$ . . . . .	34
4.3.1	Thermische Mastergleichung . . . . .	34
4.3.2	Stoßübergangswahrscheinlichkeiten . . . . .	36
4.3.3	Mastergleichung für chemisch aktivierte Systeme . . . . .	39
4.3.3.1	Komplexbildende bimolekulare Reaktionen . . . . .	39
4.3.3.2	Zwischenzeitliches quasistationäres Regime . . . . .	40
4.3.3.3	Finales quasistationäres Regime . . . . .	41
4.3.3.4	Mastergleichung für komplexbildende bimolekulare Reaktionen . . . . .	42
4.4	Theorie des Übergangszustands . . . . .	47
4.5	Troe-Parametrisierung . . . . .	48
4.6	Quantenchemische Rechnungen . . . . .	49

<b>5</b>	<b>Die Reaktion von NCN mit NO<sub>2</sub></b>	<b>53</b>
5.1	Einleitung . . . . .	53
5.2	Durchführung . . . . .	59
5.2.1	Synthese von Cyanazid (NCN <sub>3</sub> ) . . . . .	59
5.2.2	Erzeugung und Detektion von NCN . . . . .	60
5.2.3	Berechnung der NO <sub>2</sub> -Konzentration . . . . .	62
5.2.4	Experimentelle Details . . . . .	63
5.3	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	65
5.3.1	Auswertung . . . . .	65
5.3.2	Ergebnisse . . . . .	67
5.3.3	Kinetische Modellierung . . . . .	69
5.3.4	Diskussion . . . . .	72
5.3.5	Vergleich mit der Literatur . . . . .	76
5.3.6	Parametrisierung von $k(T, p)$ . . . . .	79
5.4	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	82
<b>6</b>	<b>Die Reaktion von OH mit C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> und C<sub>3</sub>D<sub>6</sub></b>	<b>85</b>
6.1	Einleitung . . . . .	85
6.2	Durchführung . . . . .	92
6.2.1	Erzeugung und Detektion von OH . . . . .	92
6.2.2	Experimentelle Details . . . . .	92
6.3	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	94
6.3.1	Auswertung . . . . .	94
6.3.2	Ergebnisse . . . . .	97
6.3.3	Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten . . . . .	100
6.3.4	Vergleichbarkeit von Experiment und Mastergleichungsrechnungen	104
6.3.5	Diskussion und Vergleich mit der Literatur . . . . .	108
6.3.5.1	Geschwindigkeitskonstante für C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> OH → OH + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> .	108
6.3.5.2	Gleichgewichtskonstante . . . . .	115
6.3.5.3	Geschwindigkeitskonstante für C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> OH → Produkte, Ver- lust . . . . .	118
6.4	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	120
<b>7</b>	<b>Anhang</b>	<b>123</b>
7.1	Die Reaktion von NCN mit NO <sub>2</sub> . . . . .	123
7.1.1	Experimentelle Bedingungen und Ergebnisse . . . . .	123

7.1.2	Zusammenfassung der verwendeten Moleküldaten bei der kinetischen Modellierung . . . . .	137
7.1.3	Verwendete Parameter in der Mastergleichungsanalyse . . . . .	138
7.2	Die Reaktion von OH mit Propen . . . . .	139
7.2.1	Experimentelle Bedingungen und Ergebnisse . . . . .	139
7.2.2	Zusammenfassung der verwendeten Energien für OH + C <sub>3</sub> D <sub>6</sub> und Moleküldaten für OH + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> und C <sub>3</sub> D <sub>6</sub> in den Mastergleichungsrechnungen . . . . .	143
7.2.3	Verwendete Parameter in der Mastergleichungsanalyse . . . . .	145
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>147</b>
	<b>Publikationsliste</b>	<b>157</b>



# 1 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Kinetik komplexbildender bimolekularer Reaktionen durchgeführt.

Im ersten Teil der Arbeit wird von kinetischen Untersuchungen zur Reaktion von NCN mit NO<sub>2</sub> berichtet. Es wurden Experimente bei Temperaturen von 255 bis 349 K und Drücken von 150 mbar bis 38 bar mit Helium als Badgas durchgeführt. Die Reaktion NCN + NO<sub>2</sub> wurde durch den zeitaufgelösten Nachweis von NCN durch laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) verfolgt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden erstmals Experimente zur Kinetik dieser Reaktion bei  $p > 1$  bar durchgeführt, wodurch der Hochdruckgrenzwert der Geschwindigkeitskonstante experimentell bestimmt werden konnte. Es zeigte sich, dass dieser Grenzwert deutlich niedriger ist als bisher in der Literatur angenommen. Zur Beschreibung der experimentellen Ergebnisse wurden Mastergleichungsrechnungen basierend auf dem Mechanismus



durchgeführt. Die benötigten spezifischen Geschwindigkeitskonstanten wurden mittels statistischer Reaktionstheorien berechnet. Die experimentell beobachtete positive Druck- und negative Temperaturabhängigkeit konnte durch die kinetische Modellierung gut reproduziert werden. Unter den in der vorliegenden Arbeit gegebenen Reaktionsbedingungen wird die Kinetik der Reaktion NCN + NO<sub>2</sub> durch den Assoziationsschritt zu NCNNO<sub>2</sub> dominiert. Aus diesem Grund konnte zur Parametrisierung der Temperatur- und Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante eine Troe-Parametrisierung durchgeführt werden, die zu folgenden Beziehungen führte:

$$\begin{aligned} k_0(T) &= 1,07 \times 10^{-35} \exp\left(\frac{3056 \text{ K}}{T}\right) [\text{He}] \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}, \\ k_\infty(T) &= 2,17 \times 10^{-15} \exp\left(\frac{1737 \text{ K}}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}, \\ F_c(T) &= 0,132 \exp\left(\frac{260 \text{ K}}{T}\right). \end{aligned}$$

Der zweite Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit Untersuchungen zur Kinetik der Reaktion von OH mit Propen, dabei wurden sowohl  $\text{C}_3\text{H}_6$  als auch  $\text{C}_3\text{D}_6$  als Reaktionspartner von OH verwendet. Der Reaktionsverlauf wurde durch LIF des OH-Radikals verfolgt. Mit den durchgeführten Experimenten wurde ein Temperaturbereich von 625 bis 740 K und ein Druckbereich von 11 bis 50 bar abgedeckt. Als Badgas wurde in allen Experimenten Helium verwendet. Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen zeigt die Kinetik der untersuchten Reaktion ein komplexes Verhalten und es werden biexponentielle Intensitäts-Zeit-Profile erhalten. Diese Intensitäts-Zeit-Profile wurden auf der Grundlage eines Mechanismus ausgewertet, der die Bildung, Rückdissoziation und die irreversible Weiterreaktion des OH-Propen-Adduktes, sowie irreversible Reaktionen des OH-Radikals berücksichtigt. Diese irreversiblen Reaktionen des OH-Radikals setzen sich dabei aus der Abstraktionsreaktion und aus anderen OH-Verlustprozessen zusammen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden erstmals Experimente zur Kinetik der Reaktion OH + Propen, die im Temperaturbereich  $625 \text{ K} \leq T \leq 740 \text{ K}$  ein biexponentielles Intensitäts-Zeit-Profil zeigen, ausgewertet. Durch die Auswertung wurde für die Geschwindigkeitskonstante der Rückdissoziation des OH-Propen-Adduktes ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{OH} \rightarrow \text{OH} + \text{C}_3\text{H}_6$ ) folgender Ausdruck erhalten:

$$k(T) = 5,66 \times 10^9 \exp\left(-\frac{60,2 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \text{ s}^{-1}.$$

Wie zu erwarten wurde für diese Reaktion kein Isotopeneffekt gefunden, ebenso zeigte die Geschwindigkeitskonstante keine Druckabhängigkeit. Diese Geschwindigkeitskonstante stellt eine effektive Geschwindigkeitskonstante dar, denn bei der Addition von OH an Propen können zwei verschiedene OH-Propen-Addukte gebildet werden. Es konnten zudem die folgenden Geschwindigkeitskonstanten für die Addition ( $\text{OH} + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{OH}$ ) und die Abstraktion ( $\text{OH} + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ ) aus der Literatur bestätigt werden:

$$\begin{aligned} k_{\text{Add}}(T) &= 3,0 \times 10^{-11} \left(\frac{T}{300\text{K}}\right)^{-1,2} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}, \\ k_{\text{Abs, C}_3\text{H}_6}(T) &= 3,31 \times 10^{-11} \exp\left(\frac{-12,83 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}, \\ k_{\text{Abs, C}_3\text{D}_6}(T) &= 1,87 \times 10^{-11} \exp\left(\frac{-11,68 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}. \end{aligned}$$

Für die Geschwindigkeitskonstante der Addition konnte wie zu erwarten kein Einfluss der Isotopensubstitution festgestellt werden; dahingegen konnte der in der Literatur gefundene Isotopeneffekt für die Abstraktion bestätigt werden.

Ein weiteres Ziel der Arbeit war, das Reaktionssystem durch Mastergleichungsrechnungen zu beschreiben. Eine Vereinfachung der Beschreibung bestand darin, dass nur eines der beiden möglichen Addukte berücksichtigt wurde. Zudem wurde angenommen, dass sich das Reaktionssystem unter den gegebenen Reaktionsbedingungen in einem stationären Zustand befindet, so dass es ausreichend war die zeitunabhängige Mastergleichung zu lösen. Durch Vergleich mit zeitabhängigen Mastergleichungsrechnungen in der Literatur konnte gezeigt werden, dass das vereinfachte Modell eine adäquate Beschreibung liefert. Die Mastergleichungsrechnungen zeigen das interessante Resultat, dass die stationäre Verteilung der chemisch aktivierten Intermediate schon bei sehr niedrigen Drücken der thermischen Hochdruckverteilung entspricht.

Es wurde ein Zusammenhang zwischen der experimentell ermittelten effektiven Geschwindigkeitskonstante der Rückdissoziation des OH-Propen-Adduktes und den individuellen Geschwindigkeitskonstanten für die beiden möglichen Addukte gefunden, so dass ein Vergleich mit den zeitabhängigen Mastergleichungsrechnungen in der Literatur möglich war.

Auch eine effektive Gleichgewichtskonstante für  $\text{OH} + \text{C}_3\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_6\text{OH}$  konnte durch eine third-law-Analyse aus den experimentellen Ergebnissen bestimmt werden:

$$K(T) = 3,91 \times 10^{-25} \exp\left(\frac{108,0 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \text{ cm}^3.$$

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden somit zwei komplexbildende bimolekulare Reaktionen –  $\text{NCN} + \text{NO}_2$  und  $\text{OH} + \text{C}_3\text{H}_6$  bzw.  $\text{C}_3\text{D}_6$  – experimentell untersucht und von theoretischer Seite detailliert analysiert.



## 2 Allgemeine Einleitung

Mit Chemie wird im Allgemeinen die Lehre von den Stoffen und den Stoffänderungen, mit Physik die Lehre von den Zuständen und Zustandsänderungen bezeichnet [1]. Die Anfänge dieser Wissenschaften reichen in der Geschichte sehr weit zurück. Die physikalische Chemie dagegen, die als Verbindung zwischen diesen beiden Bereichen angesehen werden kann, ist ein vergleichsweise junger Wissenschaftszweig. Die 1880er Jahre werden als der Beginn der physikalischen Chemie als eigenständige Wissenschaft angesehen, so wurde beispielsweise die *Zeitschrift für physikalische Chemie* im Jahr 1887 von Ostwald und van't Hoff gegründet. Die Reaktionskinetik, die sich mit der Untersuchung der Geschwindigkeit von chemischen Reaktionen beschäftigt, entwickelte sich ebenfalls in diesem Zeitraum und wurde später ein Teilgebiet der physikalischen Chemie. Als Geburtsstunde kann das Jahr 1850 angesehen werden, als Wilhelmy die Geschwindigkeit der Inversion von Rohrzucker untersuchte. Dies waren die ersten quantitativen Untersuchungen bezüglich einer Reaktionsgeschwindigkeit. Wilhelmy konnte zudem die experimentellen Ergebnisse erklären, in dem er eine Differentialgleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit aufstellte und diese integrierte. Auch der Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit wurde untersucht. Diese erste reaktionskinetische Studie ähnelt, trotz aller Fortschritte auf experimenteller und theoretischer Seite, reaktionskinetischen Studien der heutigen Zeit: Die Reaktionsgeschwindigkeit wird experimentell ermittelt und der Einfluss äußerer Parameter darauf untersucht, des Weiteren wird versucht die experimentellen Ergebnisse durch theoretische Überlegungen zu erklären. Bis um die Jahrhundertwende zum 20. Jahrhundert war die Reaktionskinetik eine weitgehend empirische Wissenschaft und es gab wenig Vorstellung davon, wie eine chemische Reaktion auf molekularer Ebene abläuft. Selbst vermeintlich einfache unimolekulare Reaktionen<sup>1</sup> in der Gasphase wurden bis in die 1920er Jahre nicht verstanden. Eine Vielzahl an Wissenschaftlern war damit

---

<sup>1</sup>Unimolekular bedeutet, dass am reaktiven Schritt nur ein Molekül beteiligt ist. Sind zwei Moleküle beteiligt, spricht man von einer bimolekularen Reaktion. Diese Begriffe sind nicht mit der Reaktionsordnung zu verwechseln: die Reaktionsordnung beschreibt den Zusammenhang zwischen dem Geschwindigkeitsgesetz und den Konzentrationen der beteiligten Spezies. Für ein Geschwindigkeitsgesetz der Form  $v = k[A]^n[B]^m$  ist die Reaktionsordnung  $n + m$ .

beschäftigt eine Erklärung zu finden, wie der Reaktant die Energie erhält, die nötig ist um die Reaktion einzugehen. Eine vollständige Schilderung und Nennung aller Beteiligten würden den Rahmen dieser Einleitung sprengen, so dass der interessierte Leser auf weiterführende Literatur verwiesen wird [2, 3]. Im Folgenden soll kurz die kontroverse Debatte erläutert und einige wichtige Persönlichkeiten genannt werden. Einen Erklärungsversuch unimolekularer Reaktionen stellte die sogenannte Strahlungshypothese dar, deren Hauptvertreter Perrin war. Seiner Argumentation zufolge waren Reaktionen dieses Typs nur möglich, wenn die zum Ablauf der Reaktion benötigte Energie durch Strahlung der Reaktorwände den Reaktanten zur Verfügung gestellt wird. Er stützte diese Aussage auf die Annahme, dass rein unimolekulare Reaktionen, die Reaktionen 1. Ordnung sind, existierten und dass diese Reaktionen auch für alle Drücke ein Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung besäßen. Einen Einfluss von Stößen schloss er aus, da die Reaktion auch in einem unendlich großen Reaktionsgefäß, in dem keine Stöße stattfinden, eine Reaktionsgeschwindigkeit 1. Ordnung besitze und so die benötigte Energie nicht durch Stöße übertragen werden könne. Die Energieübertragung durch Strahlung schien ihm die einzige Lösung zu sein. Das Hauptproblem dieser Argumentation war, dass es zum Zeitpunkt ihrer Veröffentlichung im Jahr 1919 keine experimentellen Belege gab, dass Gasphasenreaktionen existieren, die nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung verlaufen. Dies führte zu einer lebhaften Suche nach solchen Reaktionen, doch viele Reaktionen 1. Ordnung stellten sich als nicht-unimolekular heraus. 1922 fanden Trautz und Winkler mit der Isomerisierung von Cyclopropan zu Propen die erste wirklich unimolekulare Reaktion in der Gasphase. Noch bevor diese Reaktion entdeckt wurde, fand 1921 eine Diskussion der Faraday Society statt, bei der die Strahlungshypothese kontrovers diskutiert wurde [4]. Die stärkste Opposition kam dabei von Lindemann, der annahm, dass die zur Reaktion benötigte Energie durch Stöße zur Verfügung gestellt werde und dass das Geschwindigkeitsgesetz nur bei ausreichend hohen Drücken 1. Ordnung sei und bei niedrigen Drücken ein Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung resultierte (siehe dazu Kap. 4.1). Dieser vorhergesagte Wechsel der Reaktionsordnung konnte später experimentell bestätigt werden. Es dauerte einige Jahre bis sich die Lindemann-Theorie durchsetzte, vor allem die Verfeinerung von Hinshelwood 1927 verhalf der Theorie zum Durchbruch. Hinshelwood legte dar, dass die Energie in einem durch Stöße angeregten Reaktanten über die Schwingungen des Moleküls verteilt ist. Auch nach Hinshelwood gab es noch weitere Verfeinerungen der Theorie von Lindemann, dennoch bildet sie die Basis heutiger Theorien unimolekularer Reaktionen. Auch die in der vorliegenden Arbeit verwendete und in Abschn. 4.2 erläuterte RRKM-Theorie ist eine Weiterentwicklung der Lindemann-Theorie, die heute eine

häufig verwendete Methode zur Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten darstellt. An den geschilderten Schwierigkeiten in den Anfangsjahren der Modellentwicklung auf dem Gebiet der Reaktionskinetik ist zu sehen, dass die Verknüpfung von experimentellen Erkenntnissen und theoretischen Modellen essentiell für ein vertieftes Verständnis von Prozessen auf molekularer Ebene ist.

Eine weitere wichtige Arbeit, die viel zum heutigen Verständnis chemischer Reaktionen beitrug, ist die Konstruktion der ersten Potentialfläche<sup>2</sup> im Jahr 1931 von Eyring und M. Polanyi für die Reaktion  $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$ . Dazu verwendeten sie semiempirische Methoden auf der Grundlage quantenmechanischer Prinzipien, die einige Jahre zuvor entwickelt wurden, unter Einbeziehung experimenteller Daten wie Schwingungsfrequenzen und Dissoziationsenergien. Ein Jahr später erschien eine darauf aufbauende, wichtige Arbeit von Wigner und Pelzer, in der sich die Autoren mit der Bewegung eines Systems auf einer Potentialfläche beschäftigten. Sie waren die ersten, die erkannten, dass der Sattelpunkt erster Ordnung der Potentialfläche sozusagen der Flaschenhals einer chemischen Reaktion ist und die Bewegung des Systems über diesen Sattelpunkt hinweg die Geschwindigkeit der Reaktion bestimmt. Diese Arbeit trug wesentlich zur Entstehung der Theorie des Übergangszustands (*engl. transition state theory*, TST) (siehe Kap. 4.4) bei. Eyring [5] (Princeton) sowie M. Polanyi und Evans [6] (in Manchester) formulierten 1935 unabhängig voneinander diese Theorie. Auch wenn die TST oft keine quantitative Voraussage von Geschwindigkeitskonstanten ermöglicht, ist sie auch heute nicht aus der Reaktionskinetik wegzudenken, um ein qualitatives Verständnis für chemische Prozesse zu erhalten.

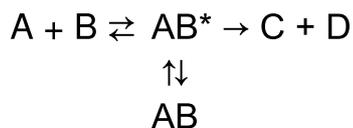
Parallel zu den Fortschritten bezüglich der Theorie chemischer Reaktionen entwickelten sich die experimentellen Möglichkeiten stetig fort und ermöglichten so die Validierung entwickelter Modelle und Theorien. Auch zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen sind Experimente unerlässlich, dazu ist es vor allem nötig kurzlebige Intermediate nachzuweisen und Geschwindigkeitskonstanten ihrer Reaktionen zu bestimmen. Ein wichtiger Schritt um solche schnelle Reaktionen untersuchen zu können, stellt die Entwicklung der Blitzlichtphotolyse durch Porter und Norrish im Jahr 1950 dar. Bei dieser Technik werden durch einen Lichtblitz hoher Intensität und kurzer Dauer hochreaktive Spezies wie Atome und Radikale erzeugt; diese können dann mit Hilfe spektroskopischer Methoden nachgewiesen werden. Durch die Entwicklung und rasante Weiterentwicklung von Lasern konnte die Pulsdauer des Lichtblitzes immer weiter verkürzt werden, so dass die Untersuchung

---

<sup>2</sup>Eine Potentialfläche beschreibt die Änderung der potentiellen Energie, wenn sich die Kernanordnung des Systems ändert. Zu weiteren Erläuterungen siehe Kap. 4.6.

von Prozessen auf immer kürzer währenden Zeitskalen möglich wurde. Die Bedeutung dieser Entwicklung wurde durch die Verleihung des Nobelpreises 1967 an Norrish, Porter und Eigen gewürdigt. Eigen wurde für die Entwicklung von Relaxationsmethoden, die ebenfalls die Untersuchung schneller Reaktionen ermöglichen, ausgezeichnet. Die Weiterentwicklung von Lasern führte natürlich auch zu größeren Möglichkeiten hinsichtlich spektroskopischer Methoden zum Nachweis kurzlebiger Spezies. In der vorliegenden Arbeit wurde die laserinduzierte Fluoreszenztechnik (LIF) zum zeitaufgelösten Nachweis von Radikalen verwendet (zur Beschreibung dieser Technik siehe Kap. 3.1). Die gemessene Fluoreszenz ist proportional zur Konzentration des detektierten Radikals, so dass durch LIF die Konzentrationsänderung des Reaktanten im Reaktionsverlauf verfolgt werden kann und anschließend durch Auswertung der experimentellen Intensitäts-Zeit-Profile Geschwindigkeitskonstanten ermittelt werden können.

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Reaktionen gehören zur Klasse der komplexbildenden bimolekularen Reaktionen. Diese bimolekularen Reaktionen verlaufen über die Bildung eines intermediären Komplexes nach folgendem Schema:



A und B reagieren miteinander unter Bildung des energiereichen Komplexes  $AB^*$ , dieser kann wieder in die Edukte zerfallen, durch Stöße zu  $AB$  stabilisiert werden oder in Vorwärtsrichtung zu den Produkten C und D dissoziieren. Von theoretischer Seite sind diese Reaktionen besonders interessant und herausfordernd, da an ihnen das Zusammenspiel zwischen Komplexbildung, Stoßstabilisierung und Komplexdissoziation studiert werden kann. Auch haben diese Reaktionen eine große praktische Bedeutung, da viele Reaktionen, die in der Atmosphäre oder in Verbrennungsprozessen eine wichtige Rolle spielen, über den Komplexbildungsmechanismus verlaufen. Von experimenteller Seite ist es nicht trivial einen Komplexbildungsmechanismus zu erkennen, wie auch die experimentelle Ermittlung von Geschwindigkeitskonstanten für die einzelnen Reaktionen häufig eine anspruchsvolle Aufgabe darstellt. Eine ungewöhnliche Druck- und Temperaturabhängigkeit kann ein Hinweis auf eine solche Reaktion sein; der beste Nachweis ist die Detektion des Komplexes nach dessen Stoßstabilisierung. Befindet sich die Reaktion im Hochdruckbereich, werden alle gebildeten Komplexe  $AB^*$  durch Stöße zu  $AB$  stabilisiert. Die Geschwindigkeitskonstante der Gesamtreaktion entspricht in diesem Fall der druckunabhängigen Geschwindigkeitskonstante für den Einfangprozess  $A + B \rightarrow AB^*$ .

Für sehr niedrige Drücke können die gebildeten energiereichen Komplexe  $AB^{*3}$  nicht durch Stöße stabilisiert werden, so dass  $AB^*$  entweder zurück zu A und B oder zu den Produkten C und D zerfällt. Anders als bei direkten bimolekularen Reaktionen – dies sind bimolekulare Reaktionen, bei denen kein intermediärer Komplex gebildet wird – resultiert daraus eine druckunabhängige Niederdruckgeschwindigkeitskonstante. Diese entspricht der Geschwindigkeitskonstante für die formal direkte Reaktion  $A + B \rightarrow C + D$ . Im Druckbereich zwischen diesen beiden Grenzfällen konkurrieren Stoßprozesse mit reaktiven Prozessen und es resultiert eine druckabhängige Geschwindigkeitskonstante. Die gerade genannten drei Druckbereiche bzw. die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten werden von unterschiedlichen Gebieten der Potentialfläche kontrolliert, so dass über diese Größen ein Rückschluss vom Experiment auf gewisse Eigenschaften der Potentialfläche möglich ist.

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei Reaktionen unterschiedlicher Komplexität untersucht. Die Reaktion von NCN mit  $NO_2$  wurde über einen großen Druckbereich bei niedrigen Temperaturen (von 255 bis 350 K) untersucht, so dass diesem Reaktionssystem aus energetischen Gründen wenig verschiedene Reaktionskanäle zur Verfügung standen. Die Kinetik des NCN-Radikals, obschon von Bedeutung für die Verbrennungschemie, ist bis zum jetzigen Zeitpunkt noch weitgehend unbekannt, so dass zunächst Experimente unter Bedingungen durchgeführt werden müssen, bei denen das Reaktionssystem möglichst einfach ist. Auf diese Weise können Potentialflächen und darauf aufbauende kinetische Modellierungen validiert werden und zur Auswertung von zukünftigen Experimente in Parameterbereichen, die ein komplexeres Verhalten bedingen, herangezogen werden. Ebenso können diese Modellierungen dazu verwendet werden um durch Extrapolation kinetische Daten in experimentell nicht zugänglichen Druck- und Temperaturbereichen zu erhalten.

Weiterhin wurde in der vorliegenden Arbeit die Reaktion von OH mit Propen bei Temperaturen um 670 K untersucht, bei denen die Kinetik der Gesamtreaktion von mehreren Elementarschritten beeinflusst wird. In anderen Temperaturbereichen sind die OH + Alken-Reaktionen im Wesentlichen von einem Reaktionskanal dominiert und schon recht gut untersucht, so dass Ergebnisse früherer Arbeiten zur Auswertung der Experimente herangezogen werden konnten. Generell gilt: Je komplexer eine Reaktion ist, umso wichtiger ist es, diese sowohl von theoretischer als auch von experimenteller Seite

---

<sup>3</sup>Direkt nach der Bildung entspricht die Energie der Komplexe  $AB^*$  ungefähr der Aktivierungsenergie für die Dissoziation  $AB \rightarrow A + B$ .

## 2. Allgemeine Einleitung

---

zu charakterisieren. Aus diesem Grund wurden die experimentellen Ergebnisse für diese Reaktion mit berechneten Geschwindigkeitskonstanten verglichen.

In erster Linie besteht die vorliegende Arbeit aus reaktionskinetischen Studien, deren Ziel ein Beitrag zum besseren Verständnis komplexbildender bimolekularer Gasphasenreaktionen ist. Darüber hinaus sind die untersuchten Reaktionen auch von praktischem Interesse für verschiedene Aspekte bei Verbrennungsprozessen. In den Einleitungen der jeweiligen Kapiteln wird auf diese speziellen Gesichtspunkte eingegangen.

# 3 Experimentelle Grundlagen

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war es, Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen  $\text{OH} + \text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{D}_6$  und  $\text{NCN} + \text{NO}_2$  in der Gasphase experimentell zu bestimmen. Dazu wurden Experimente unter Bedingungen pseudo-erster Ordnung durchgeführt, d. h. ein Reaktionspartner (hier  $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{D}_6$  bzw.  $\text{NO}_2$ ) wurde in sehr großem Überschuss eingesetzt, so dass seine Konzentration als konstant betrachtet werden kann. Das resultierende Geschwindigkeitsgesetz ist dann formal erster Ordnung.

Die erste Herausforderung stellt die *in situ* Erzeugung der Radikale dar: Diese sollte deutlich schneller als die zu untersuchende chemische Reaktion und selektiv erfolgen. Die Laserblitzlicht-Photolyse geeigneter Moleküle erfüllt diese Anforderungen. Bei dieser Methode werden die Vorläufermoleküle durch einen Laserpuls photodissoziiert, weswegen die erzeugten Radikale meist in einer nichtthermischen Verteilung vorliegen. Die Relaxation ins thermische Gleichgewicht sollte auf einer kürzeren Zeitskala als die beobachtete Reaktion ablaufen um eine Überlagerung von Relaxation und chemischer Reaktion zu vermeiden. Die thermische Verteilung der Rotationsenergie ist im Allgemeinen nach wenigen Stößen eingestellt [7], so dass die Umverteilung der Rotationsenergie nur bei Experimenten bei niedrigen Drücken ( $p \ll 1$  bar) eventuell in Konkurrenz zur beobachteten Reaktion tritt. Ein Problem kann die Umverteilung der Schwingungsenergie darstellen, da der Schwingungsenergietransfer (*engl. vibrational energy transfer*, VET) meist ineffizient ist und so die Schwingungsrelaxation und die beobachtete chemische Reaktion konkurrierende Prozesse sein können (siehe z. B. [8]).

Um Geschwindigkeitskonstanten experimentell zu bestimmen, kann generell jede Methode verwendet werden, die es erlaubt den Reaktionsverlauf – d. h. die zeitliche Konzentrationsänderung eines oder mehrerer Reaktanten – zu beobachten.

Grundsätzlich können alle messbaren, konzentrationsproportionalen Größen herangezogen werden, um chemische Reaktionen zu verfolgen; als besonders geeignet sind hier spektroskopische Methoden zu nennen, da sie eine berührungslose und direkte Echtzeit-Messung erlauben. Es gibt eine Vielzahl verschiedener Methoden, die sich in drei Gruppen einteilen lassen: Absorptions-, Emissions- und Streuungs-(Raman-) Experimente. Tech-

niken, die sich der Ramanstreuung bedienen, sind sehr schnell, aber aufgrund relativ kleiner Streuquerschnitte (verglichen mit Absorptionsquerschnitten) ist die Nachweispfinglichkeit niedrig im Vergleich zu Absorptions- und Emissions-Methoden. Es gibt eine Vielzahl an Absorptionsmethoden, die auf der Messung der Intensitätsabnahme eines Lichtstrahls nach Durchgang durch eine Probe basieren, da solche Messungen technisch einfach zu realisieren sind. Allerdings sind diese Methoden nicht sehr selektiv, da eine Überlagerung von Absorptionsbanden verschiedener Spezies diese ununterscheidbar macht. Als Beispiel für eine Emissionstechnik soll die in der vorliegenden Arbeit verwendete laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) genannt werden. Diese Methode besitzt eine große Sensitivität; diese ist wichtig, um die Radikalkonzentrationen möglichst klein halten zu können, so dass konkurrierende Radikal-Radikal-Reaktionen unterdrückt werden. Daneben ist auch die ausgesprochen gute Selektivität zu nennen. Zur Veranschaulichung kann der LIF-Prozess als eine Abfolge von zwei hintereinander geschalteten Selektionsstufen dargestellt werden: zuerst wird ein Teilchen selektiv mit monochromatischem Licht elektronisch angeregt, danach wird die Fluoreszenz dieses Teilchens detektiert. Zudem ist das Signal-Rausch-Verhältnis vergleichsweise gut, da die Fluoreszenz gegen einen Nullhintergrund gemessen wird; bei Absorptionsmessungen wird die Intensität immer relativ zur eingestrahlten Intensität  $I_0$  gemessen. Ein Nachteil der LIF-Technik ist die Konkurrenz von strahlungslosen Verlustprozessen (Fluoreszenzlöschung, sog. Quenchen), die mit steigender Badgaskonzentration zunehmen; dies erlaubte in der Anfangszeit dieser Messtechnik nur Messungen bei niederen Drücken. In der Arbeitsgruppe von Hippler [9, 10, 11] konnte gezeigt werden, dass durch Verwendung von ineffizienten Stoßpartnern als Badgas auch LIF-Messungen bis zu sehr hohen Drücken durchgeführt werden können; in Ref. [11] bis zu 1400 bar mit Helium als Badgas. Wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, ist die Fluoreszenz direkt proportional zur Konzentration, so dass für Reaktionen (pseudo-)erster Ordnung aus einer Auftragung der Fluoreszenzintensität gegen die Zeit unter bestimmten Bedingungen direkt die Geschwindigkeitskonstante ermittelt werden kann.

## 3.1 Laserinduzierte Fluoreszenz

Fluoreszenz ist die spontane, spinerlaubte Emission von Strahlung beim Übergang eines Teilchens, das sich in einem Schwingungs-Rotationsniveau eines elektronisch angeregten Zustands befindet, in ein Schwingungs-Rotationsniveau eines elektronisch tieferliegenden Zustands. Bei der laserinduzierten Fluoreszenz wird das nachzuweisende Radikal mit Hil-

fe eines Lasers elektronisch angeregt und die daraus resultierende Fluoreszenzstrahlung wird detektiert. Liegt die Fluoreszenzstrahlung bei der gleichen Wellenlänge wie die Absorption spricht man von resonanter LIF. Bei nicht-resonanter LIF erfolgt die Fluoreszenz rotverschoben zur Anregungswellenlänge. In praktischer Hinsicht ist es vorteilhaft nicht-resonante LIF-Messungen durchzuführen, da so gestreutes Laserlicht besser ausgefiltert werden kann.

Um die Grundlagen der LIF zu erläutern, soll hier ein vereinfachtes Zwei-Niveau-Schema dienen, das in Abb. 3.1 gezeigt ist.  $A_{21}$  ist der Einstein-Koeffizient der spontanen

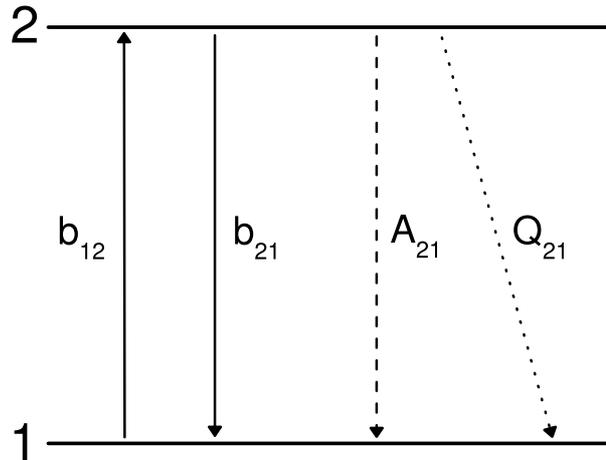


Abbildung 3.1: Zwei-Niveau-Schema zur qualitativen Beschreibung der laserinduzierten Fluoreszenz (entnommen aus Ref. [12]). Für Erläuterungen siehe Text.

Emission,  $Q_{21}$  die Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung für strahlungslose Verlustprozesse (sog. Quenchen). Mit  $b_{12}$  und  $b_{21}$  werden die Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung für die Prozesse der Absorption und der induzierten Emission bezeichnet; diese sind mit den entsprechenden Einstein-Koeffizienten  $B_{ij}$  über folgenden Zusammenhang verknüpft:

$$b_{ij} = B_{ij} I_\nu, \quad (3.1)$$

wobei  $I_\nu$  die spektrale Intensität des eingestrahnten Laserlichts bezeichnet. Für die Besetzungszahlen  $N_1$  und  $N_2$  lassen sich für dieses vereinfachte Modell folgende Geschwindigkeits-Zeit-Gesetze aufstellen:

$$\frac{dN_2}{dt} = -\frac{dN_1}{dt} = N_1 b_{12} - N_2 (b_{21} + A_{21} + Q_{21}). \quad (3.2)$$

Die Fluoreszenzintensität  $F$  ist proportional zu  $N_2 A_{21}$ , weshalb ein Ausdruck für  $N_2(t)$  gesucht wird. Unter den Annahmen, dass sich vor der Anregung durch den Laserpuls alle

### 3. Experimentelle Grundlagen

---

Teilchen im Grundzustand befinden ( $N_1(t) + N_2(t) = N_1(t = 0)$ ) und dass sich nach dem Laserpuls ein stationärer Zustand einstellt, kann für die Besetzungszahl des angeregten Zustands folgende Gleichung hergeleitet werden [13]:

$$N_2 = N_1(t = 0) \frac{B_{12}}{B_{12} + B_{21}} \frac{1}{1 + \frac{I_{\text{sat}}}{I_\nu}} \quad (3.3)$$

mit der charakteristischen spektralen Sättigungsintensität  $I_{\text{sat}}$ , die das Verhältnis von nichtstrahlungsinduzierten Prozessen zu strahlungsinduzierten Prozessen beschreibt:

$$I_{\text{sat}} = \frac{A_{21} + Q_{21}}{B_{12} + B_{21}}. \quad (3.4)$$

Für die Fluoreszenzintensität  $F$  ergibt sich damit folgender Zusammenhang:

$$F \propto N_1(t = 0) \frac{B_{12}}{B_{12} + B_{21}} \frac{1}{1 + \frac{I_{\text{sat}}}{I_\nu}} A_{21}. \quad (3.5)$$

Die Fluoreszenzintensität ist für kleine  $I_\nu$  ( $I_\nu \ll I_{\text{sat}}$ ) direkt proportional zur eingestrahlten Laserintensität.

$$F \propto N_1(t = 0) \frac{B_{12}}{B_{12} + B_{21}} \frac{I_\nu}{I_{\text{sat}}} A_{21}. \quad (3.6)$$

Für  $I_\nu \gg I_{\text{sat}}$  gilt:

$$F \propto N_1(t = 0) \frac{B_{12}}{B_{12} + B_{21}} A_{21}. \quad (3.7)$$

In diesem Fall befindet sich das System im sog. Sättigungsbereich, der sich dadurch auszeichnet, dass die Fluoreszenzintensität sowohl unabhängig von der eingestrahlten Laserintensität als auch von Quenchprozessen ist. Hier erzielt man die maximale Fluoreszenzintensität, die nicht von kleinen Schwankungen in der Laserintensität beeinflusst wird. Erhöht sich die Badgaskonzentration, so wird  $Q_{21}$  und damit  $I_{\text{sat}}$  größer (siehe Gl. (3.4)), weswegen unter diesen Bedingungen auf ineffiziente Stoßpartner (wie z. B. Helium) zurückgegriffen werden sollte, um  $I_{\text{sat}}$  wieder zu kleineren Laserintensitäten zu verschieben.

Bei Experimenten mit hohen Intensitäten des Anregungslasers ist allerdings auch Vorsicht geboten, da während der Reaktion gebildete schwach gebundene Addukte unter Umständen durch den Anregungslaser photolysiert werden können. Wird der Reaktionsverlauf über die Fluoreszenzmessung des Eduktes verfolgt, kann es in diesem Fall zu einer scheinbar langsameren Abnahme der Eduktkonzentration auf Grund der untersuch-

ten Reaktion kommen. Um diese Fehlerquelle ausschließen zu können, sollte die Intensität des Anregungslasers variiert werden.

Das vorgestellte Zwei-Niveau-Modell ist stark vereinfachend und soll nur qualitativ die Grundlagen der hier verwendeten Methode skizzieren. Sollen aus der Fluoreszenzintensität absolute Konzentrationen ermittelt werden, müssen komplexere Modelle verwendet werden [10, 13]. In der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich Edukte detektiert und alle Experimente wurden unter Bedingungen pseudo-erster Ordnung durchgeführt, so dass lediglich das Intensitätsverhältnis  $I(t)/I_0$  von Interesse war und keine absoluten Konzentrationen ermittelt werden mussten.

## 3.2 Experimenteller Aufbau

Zur Untersuchung der Kinetik der in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Reaktionen in der Gasphase wurden Experimente in quasi-statischen Reaktoren durchgeführt. Der Aufbau des Experiments ist schematisch in Abb. 3.2 gezeigt. Zentraler Bestandteil der Apparatur ist die Zelle, in der die Reaktion stattfindet. Es wurden in der vorliegenden Arbeit Messungen sowohl bei niedrigen Drücken ( $p < 1$  bar) als auch bei hohen Drücken ( $p > 1$  bar) durchgeführt. Die Anforderungen an die Reaktionszellen sind für diese Druckbereiche sehr unterschiedlich, so dass auf zwei verschiedene Zellen zurückgegriffen wurde, die in Abschn. 3.3 und 3.4 näher beschrieben werden.

Aus dem Gasvorratsbehälter durchströmt das Reaktionsgemisch das Reaktionsgefäß kontinuierlich, wobei die Flussrate sorgfältig gewählt werden muss. Zum einen soll die Durchflussgeschwindigkeit so hoch sein, dass sich keine Reaktionsprodukte in der Reaktions- bzw. Detektionszone anreichern, zum anderen muss die Durchflussgeschwindigkeit so langsam sein, dass sie nicht mit der Geschwindigkeit der untersuchten Reaktion konkurriert. Bei den meisten der hier durchgeführten Experimente wurde die Reaktionsmischung geheizt oder gekühlt. Hierbei tritt zusätzlich die Schwierigkeit auf, dass der Durchfluss so gewählt werden muss, dass sich die Gasmischung nach Eintritt in die Reaktionszelle thermalisieren kann.

Die Strahlen von Photolyse- und Anregungslaser werden antiparallel koaxial durch die Zelle geleitet. Senkrecht zu diesem Strahlengang erfolgt die Detektion des Fluoreszenzlichts mit einem Photomultiplier (PMT; Hamamatsu), nachdem das Licht entsprechende Filtersysteme (Interferenzfilter, Monochromator und/oder Neutralglasfilter) zur Minimierung von unerwünschtem Streulicht durchlaufen hat. Das elektrische Signal des PMT wird nach Verstärkung (Stanford Research Systems, SR240) in einem Boxcar-

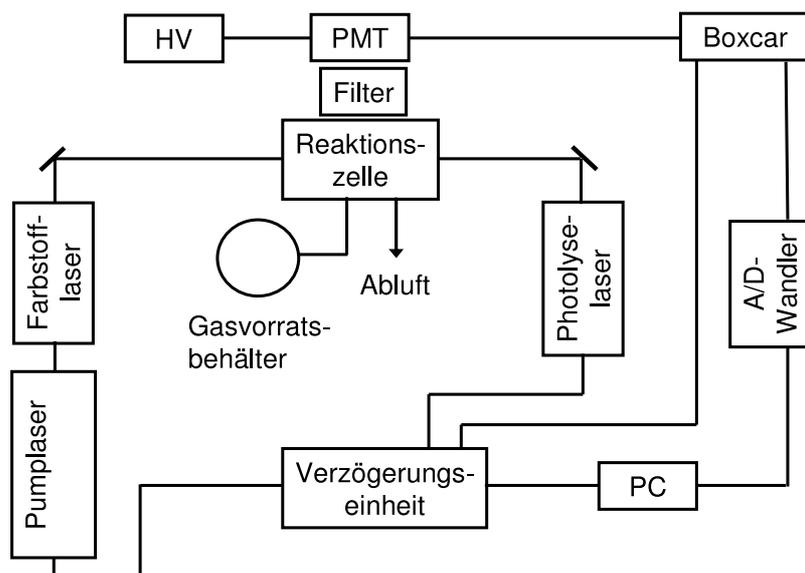


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus (entnommen aus [14]).

Integrator (Stanford Research Systems, SR250) integriert und nach Digitalisierung durch einen A/D-Wandler (Stanford Research Systems, SR245) an einen PC weitergegeben. Ein in dieser Arbeitsgruppe in LabView geschriebenes Messprogramm erlaubt die Steuerung des gesamten Experiments von diesem PC aus, indem es eine Verzögerungseinheit (Stanford Research Systems, DG535) initialisiert, die den Boxcar-Integrator ebenso wie den Zeitversatz zwischen den Pulsen von Photolyse- und Anregungslaser steuert. Mithilfe des Messprogramms kann dieser Zeitversatz schrittweise geändert werden, so dass letztlich Intensitäts-Zeit-Profile der untersuchten Reaktion erhalten werden. Um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern, können zudem mehrere Einzelerperimente bei einem festen Zeitunterschied der beiden Laserpulse gemittelt werden. Typischerweise wird der Zeitunterschied erst nach zehn Einzelerperimenten verändert. Für eine ausführliche Beschreibung der elektronischen Steuerung dieses experimentellen Aufbaus wird auf Ref. [15] verwiesen.

Als Photolyse-laser wurden für alle Messungen Excimerlaser (Lambda Physik, Compex 102) verwendet, die mit KrF (248 nm) befüllt wurden. Zur Anregung der Radikale wurde in ungefähr der Hälfte der Experimente zur Reaktion  $\text{OH} + \text{C}_3\text{H}_6$  sowie für alle Experimente zur Reaktion  $\text{NCN} + \text{NO}_2$  ein excimer-gepumpter Farbstofflaser (Lambda Physik, ScanMate 2E; Excimer: Lambda Physik, Compex 102, XeCl, 308 nm) verwendet. Für die anderen Experimente zur Reaktion  $\text{OH} + \text{C}_3\text{H}_6$  und alle Experimente zu  $\text{OH} + \text{C}_3\text{D}_6$

kam ein Nd:YAG-gepumpter Farbstofflaser (Lambda Physik, FL 3002; Nd:YAG: Continuum, PL 7010, 532 nm) zum Einsatz. Die detaillierten experimentellen Bedingungen zu den beiden untersuchten Reaktionen werden in den entsprechenden Kapiteln angegeben.

### 3.3 Hochdruckexperimente

Die in der vorliegenden Arbeit verwendete Hochdruckzelle wurde ausführlich in der Arbeit von Striebel [16] beschrieben, weswegen hier nur auf die wichtigsten Details eingegangen werden soll. Abb. 3.3 zeigt eine schematische Darstellung der Zelle.

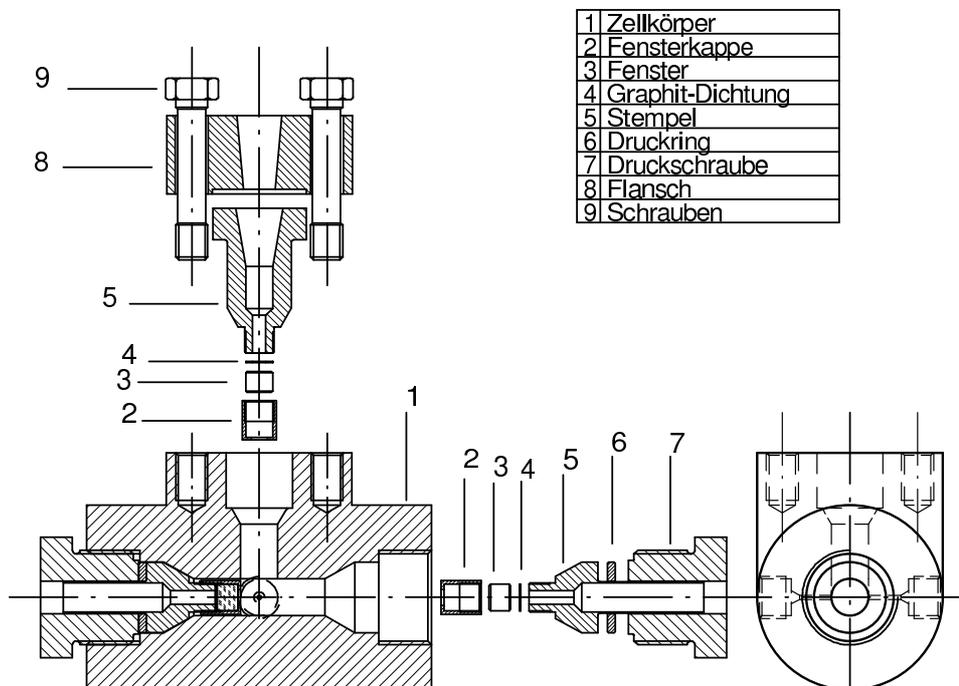


Abbildung 3.3: Schematische Zeichnung der heizbaren Hochdruckzelle (aus Ref. [16] entnommen).

Die Hochdruckzelle, in der Messungen von Zimmertemperatur bis 900 K durchgeführt werden können, besteht aus hochwarmfestem Stahl (RGT 601). Um optische Zugänge zu erhalten, sind drei T-förmig angeordnete Bohrungen angebracht, die mit Stempeln verschlossen sind; auf diesen Stempeln sind die Zellenfenster (Suprasil 1, Heraeus, Durchmesser 10 mm, Dicke 10 mm) aufgebracht. Durch die zwei gegenüberliegenden Fenster werden die Strahlen von Photolyse- und Anregungslaser geleitet. Durch das Fenster, das 90° zur Laserstrahlachse steht, erfolgt die Detektion des Fluoreszenzlichts. Die Anschlüsse für die

Hochdruckkapillaren (Nova Swiss, 1/4 Zoll, bis 1000 bar) des Gasversorgungssystems sind senkrecht zur Ebene, in der sich die Zellenfenster befinden, angebracht. So kann die Zelle kontinuierlich mit der Reaktionsmischung durchströmt werden. Das Volumen der Zelle beträgt ca.  $1,5 \text{ cm}^3$ , das Reaktionsvolumen wird durch die Fläche des Photolyselaserpulses bestimmt und wird auf ungefähr  $0,2 \text{ cm}^3$  abgeschätzt. Über die Hochdruckkapillaren, Ventile und Verbinder (Nova Swiss, bis 1000 bar) wird die Prüfgasflasche, die die zuvor hergestellte Gasmischung enthält (siehe Abschn. 3.5), an die Hochdruckzelle angeschlossen. Hinter der Zelle wird die Durchflussgeschwindigkeit durch einen Masseflussregler gemessen und geregelt (Bronkhorst, F-231M-FAC-33-P). Zur Druckmessung in der Zelle dient ein Dünnschicht-Druckaufnehmer (tecsis, Type 3382, 0 - 600 bar).

Die Beheizung der Hochdruckzelle wird durch einen Widerstandsheizdraht (Pyrolon-M,  $16 \Omega / \text{m}$ , Les cables de Lyon), der auf einem Messingmantel aufgewickelt ist, ermöglicht. Durch drei parallel geschaltete Stromkreise (jeweils  $54 \Omega$  Widerstand) wird zum Heizen ein Strom von bis zu 4 A geleitet. Die Temperaturmessung erfolgt im Gasstrom mit zwei NiCr-Ni-Thermoelementen, die kurz vor dem Eintritt des Gases in die Zelle bzw. kurz nach Verlassen des Zellvolumens die Temperatur des strömenden Gases messen. Wie oben erwähnt sollte die Flussgeschwindigkeit des Gasstroms so gewählt werden, dass die Differenz zwischen Ein- und Austrittstemperatur nicht zu groß wird. Als Reaktionstemperatur wird der Mittelwert zwischen den beiden Temperaturen gewählt, wobei der maximale Fehler der Temperaturmessung durch die Differenz der beiden Werte gegeben ist (siehe dazu auch Abschn. 3.6).

## 3.4 Niederdruckexperimente

Das Kernstück der Apparatur zur Durchführung von Messungen bei Drücken  $p < 1 \text{ bar}$  ist die Niederdruckzelle, die ausführlich in Ref. [15] beschrieben wurde. Gefertigt wurde die zylinderförmige Reaktionszelle aus Edelstahl (Typ 1.4301) und besitzt eine Länge von 23 cm und ein Innenvolumen von  $640 \text{ cm}^3$ . Eine schematische Zeichnung ist in Abb. 3.4 zu finden.

Die Zellenfenster sind T-förmig angeordnet; durch die gegenüberliegenden Fenster werden – wie bei den Hochdruckexperimenten – die Strahlen von Photolyse- und Anregungslaser geleitet. Die Detektion erfolgt auch hier senkrecht dazu über das dritte Zellfenster. Das Fenster, durch das der Photolyselaser eintritt, besteht aus Quarzglas (Suprasil, Heraeus, Durchmesser 40 mm, Dicke 5 mm). Die beiden anderen Quarzfenster sind breitbandentspiegelt (BBAR 248 - 400 nm, Laser Components) und tragen damit zur Reduzierung

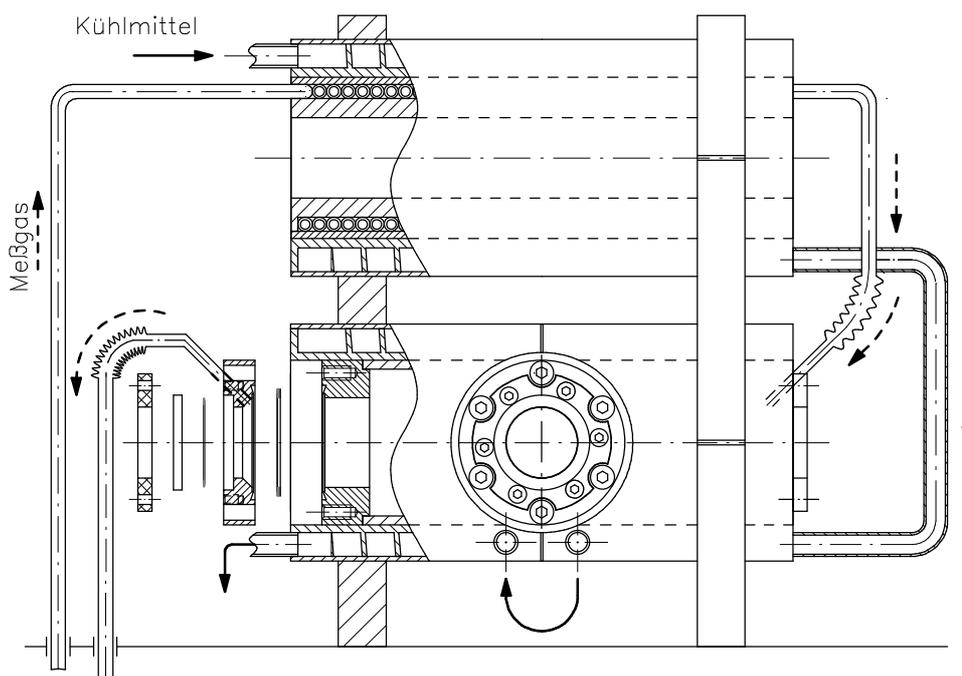


Abbildung 3.4: Schematische Zeichnung der kühlbaren Niederdruckzelle (aus Ref. [15] entnommen).

von Streustrahlung bei. Die verwendete Niederdruckzelle ist von einem Kühlmantel umschlossen, der mit flüssigem Stickstoff durchspült werden kann, so dass Experimente unterhalb Zimmertemperatur möglich sind. Bevor das Gasgemisch in die Reaktionszelle eintritt, durchläuft es eine Vorkühlung (spiralförmige Kupferkapillare, die ebenfalls von einem Kühlmantel umschlossen ist). In der vorliegenden Arbeit konnte die Vorkühlung nicht verwendet werden, da sonst keine reproduzierbaren Intensitäts-Zeit-Profile erhalten wurden (siehe dazu Kap. 5.2.4). Aus diesem Grund wurde die Vorkühlung umgangen und das Gasgemisch direkt in die Zelle geleitet. Die Temperaturmessung des Gasgemisches wird von zwei NiCr-Ni-Thermoelementen (vor Eintritt in die Zelle bzw. nach Verlassen der Zelle) im Strom gemessen. Es sollte versucht werden, die Differenz zwischen Eintritts- und Austrittstemperatur so klein wie möglich zu halten. Der Mittelwert der beiden Temperaturen wird als Reaktionstemperatur angenommen. Die Ungenauigkeit in der Temperaturmessung wird durch die entsprechende Differenz gegeben (siehe dazu auch Abschn. 3.6). Die Zelle ist von einem Edelstahltopf (mit ebenfalls drei T-förmig angeordneten Fenstern) umgeben, der mittels einer Drehschieberpumpe (Alcatel Adixen, 2021 SD Pascal,  $21 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ ) auf ca.  $10^{-1}$  mbar evakuiert werden kann. So lässt sich vermeiden, dass Wasser an den Zellenfenstern kondensiert und zudem wird die Zelle thermisch isoliert. Die Einstellung des Druckes innerhalb der Zelle erfolgt mit Hilfe eines Drosselventils

(MKS, Typ 263B), das sich zwischen der Zelle und einer weiteren Drehschieberpumpe (Vacuubrand, RD4,  $4,3 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ ) befindet. Die Ansteuerung erfolgt über einen Druckregler (MKS, Druckregler Typ 651C). Der Druck im Zelleninneren wird mit einem gasartunabhängigen Kapazitätsmanometer (MKS, Baratron 626 AX, 0,1 - 1000 mbar) gemessen. Anders als bei den Hochdruckexperimenten werden Radikalvorläufer und Reaktant nicht vorgemischt, sondern die Reaktionsmischung wird *in situ* hergestellt. Hierzu werden über Masseflussregler (MKS, 1259C (200 sccm) bzw. 1179B (5000 sccm)) drei Gasflaschen an die Zelle angeschlossen: eine Gasflasche, die das Badgas (hier Helium) enthält, eine Prüfgasflasche, die den Radikalvorläufer verdünnt im Badgas enthält und eine weitere Prüfgasflasche mit dem Reaktant, ebenfalls im Badgas verdünnt. KF16-Wellschläuche stellen die Verbindungen zwischen Gasflaschen und Masseflussreglern her. Über ein Steuergerät (MKS, 647C) können die Flussgeschwindigkeiten einzeln eingestellt werden, so dass sowohl der Gesamtfluss als auch die relativen Flüsse zueinander (und damit die relativen Konzentrationen von Reaktant und Vorläufer) bei vorgegebenem Gesamtdruck verändert werden können.

## 3.5 Herstellung der Gasmischungen

Vor Beginn der Messungen müssen geeignete Reaktionsmischungen hergestellt werden. Die dazu verwendete Apparatur ist in Abb. 3.5 gezeigt.

Die Mischapparatur ist in einen Nieder- und einen Hochdruckteil unterteilt. Der Niederdruckteil besteht im Wesentlichen aus einem Edelstahlrohr mit mehreren KF16-Anschlüssen. Die Prüfgasflaschen (Messer Griesheim, 40 l, 300 bar, elektropoliert) werden über KF16-Wellschläuche an das Edelstahlrohr angeschlossen und mit einer Drehschieberpumpe (Vacuubrand, RD4,  $4,3 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ ) bis auf einen Druck kleiner als  $10^{-2}$  mbar evakuiert. Der Druck wird mit einem Kapazitätsmanometer (Pfeiffer, CMR 262, 0,1 - 100 mbar bzw. CMR 263, 0,01 - 10 mbar) gemessen. Nach Abklemmen der Drehschieberpumpe wird der Radikalvorläufer in die Prüfgasflasche gefüllt. Bei der Herstellung von Gasmischungen für Hochdruckexperimente wird danach der Reaktant eingefüllt.

Die Prüfgasflasche wird anschließend an den Hochdruckteil der Mischapparatur angeschlossen und bis zum gewünschten Druck (für die Experimente der vorliegenden Arbeit zwischen 5 und 50 bar) mit dem Badgas befüllt. In der vorliegenden Arbeit wurde für alle Messungen Helium als Badgas verwendet. Um eine vollständige Durchmischung der Gase zu gewährleisten wird die Prüfgasflasche mindestens 12 Stunden stehen gelassen. Diese in unserer Arbeitsgruppe bewährte Vorgehensweise wurde in jüngster Zeit kritisiert [17]:

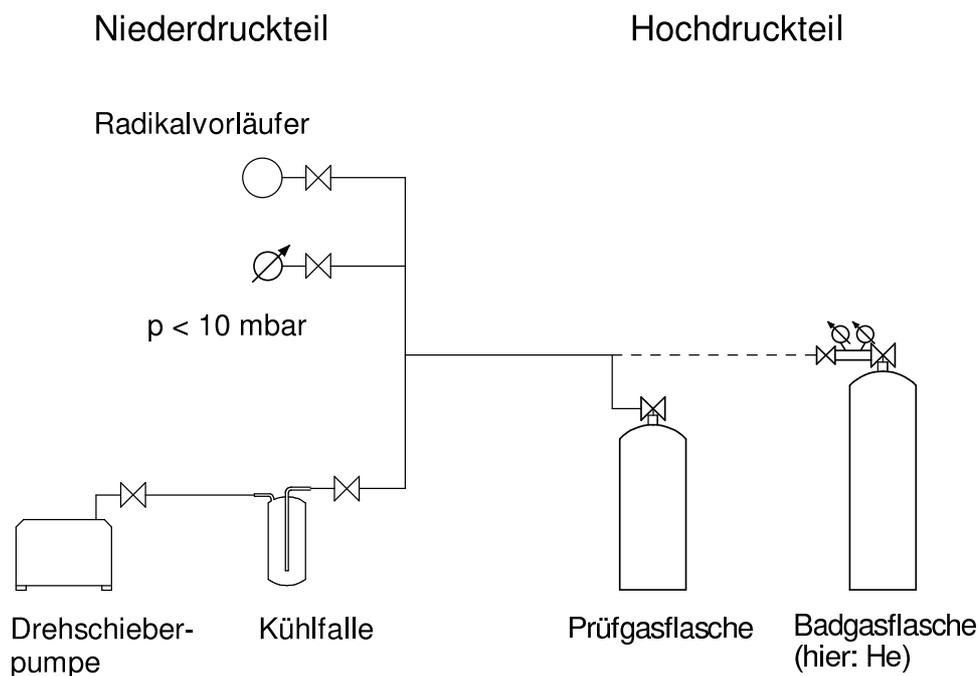


Abbildung 3.5: Schematischer Aufbau der Apparatur zur Herstellung der Gasmischungen (aus Ref. [14] entnommen).

Eine Zeit von 12 Stunden sei nicht ausreichend um eine Homogenisierung zu erreichen. Dem ist entgegenzuhalten, dass die hier ermittelten Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung (die aus der Division der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung durch die Konzentration des Überschussreaktanten erhalten werden) keine Abhängigkeit vom Füllgrad der Flasche zeigen. Hätte man keine homogene Reaktionsmischung, würde man erwarten, dass die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung mit abnehmender Füllung der Flasche größer oder kleiner werden, je nachdem ob die Konzentration des Reaktanten im unteren oder oberen Teil der Flasche größer ist. Die Tatsache, dass dies nicht beobachtet wurde, kann als aussagekräftiges Indiz dafür gewertet werden, dass die Gasmischungen nach 12 Stunden homogen sind. Für eine weitergehende Diskussion dieser Problematik sei auf Ref. [18] verwiesen.

### 3.6 Fehlerbetrachtung

Experimentelle Ergebnisse sollten immer mit einer Messungenauigkeit angegeben werden. In diesem Abschnitt soll deshalb eine allgemeine Fehlerdiskussion erfolgen; auf spezielle Fehlerquellen wird in Kap. 5 und 6 eingegangen. In den hier beschriebenen Fluoreszenzmessungen in quasi-statischen Reaktionszellen nehmen eine Vielzahl an Faktoren Einfluss

auf die Experimente. Bei LIF-Messungen, bei denen wie in der vorliegenden Arbeit ein Edukt detektiert wird, stellen eventuelle Konkurrenzreaktionen, die das Edukt eingehen kann, natürlich eine Fehlerquelle dar. Besonders wenn radikalische Edukte detektiert werden, können Radikal-Radikal- oder Radikal-Vorläuferreaktionen stattfinden. Um dies auszuschließen sollten bei einer Variation sowohl der Vorläuferkonzentration als auch der Fluenz des PhotolyseLasers keine Unterschiede in der ermittelten Geschwindigkeitskonstante zu erkennen sein. Es sollten auch Messungen mit Mischungen aus dem Vorläufermolekül und dem Badgas, also ohne Reaktionspartner, bei den gewählten Messparametern (Durchflussgeschwindigkeit, Laserfluenzen, Repetitionsrate usw.) durchgeführt werden, so dass eventuelle Verunreinigungen im Vorläufer oder Einflüsse von Diffusion aus dem Reaktionsvolumen erkannt werden können.

Bei Untersuchungen von Reaktionen unter Bedingungen pseudo-erster Ordnung ist große Sorgfalt auf die möglichst fehlerfreie Bestimmung der Konzentration des Überschussreaktanten zu legen, da sich ein Fehler in dieser Konzentration direkt in die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung fortpflanzt.

Auch die Anreicherung von Reaktionsprodukten in der Reaktionszelle kann ein Problem bei Experimenten in quasi-statischen Reaktoren darstellen. Ebenso könnte es zur Entwicklung von Turbulenzen beim Einströmen des Gasgemisches in die Zelle kommen, durch die eventuell das detektierte Radikal aus dem beobachteten Volumen entfernt wird und dadurch scheinbar die Diffusion erhöht. Dies führt zu einer Überschätzung der tatsächlichen Geschwindigkeitskonstante. Eine Variation der Durchflussgeschwindigkeit erlaubt es, diese Fehler innerhalb der Messungenauigkeit auszuschließen.

In der vorliegenden Arbeit wurden Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt, so dass die Temperaturmessung eine weitere Fehlerquelle darstellt. Bei der hier verwendeten Apparatur wird das Gasgemisch nicht vor Eintritt in die Zelle vorgewärmt, so dass die Gastemperaturen am Ein- und Ausgang der Reaktionszelle unterschiedlich sind. Es wird angenommen, dass die Reaktionstemperatur der Mittelwert aus diesen beiden Temperaturen ist; sicher liegt die tatsächliche Reaktionstemperatur zwischen den beiden gemessenen Werten bei Ein- und Austritt des Gases. Diese Differenz ist größer als die Messunsicherheit der NiCr-Ni-Thermoelemente und gibt somit den Fehler in der Temperaturmessung an.

Die hier kurz aufgezählten wichtigsten Fehlerquellen verdeutlichen die Komplexität der Einflüsse auf die durchgeführten Messungen, so dass eine exakte Fehlerrechnung nicht möglich ist. In einer früheren Arbeit [16] wurde eine Abschätzung des Fehlers bei der Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten bimolekularer Reaktionen durchgeführt. Un-

ter Berücksichtigung der Unsicherheiten bei der Bestimmung der Konzentration des Überschussreaktanten, der Temperatur und eines Einflusses von möglichen Nebenreaktionen wurde ein Fehler der Geschwindigkeitskonstanten von 30 % erhalten. Da die vorliegende Arbeit im Wesentlichen an der gleichen Apparatur wie Ref. [16] durchgeführt wurde, wird auch für die in der vorliegenden Arbeit bestimmten Geschwindigkeitskonstanten ein Fehler von 30 % angenommen.



# 4 Theoretische Grundlagen

Die einfachste Elementarreaktion ist eine unimolekulare Reaktion vom Typ  $A \rightarrow B$ , diese lässt sich durch das Geschwindigkeitsgesetz

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_{\text{uni}} [A] \quad (4.1)$$

mit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{uni}}$  beschreiben. Über das detaillierte Gleichgewicht sind Assoziationsreaktionen mit den entsprechenden unimolekularen Dissoziationsreaktionen verknüpft, so dass das Verständnis unimolekularer Reaktionen auch für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten bimolekularen Reaktionen wichtig ist. Ziel vieler kinetischer Experimente ist die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante als Funktion von Temperatur und Druck. Der Vergleich von Experiment und Theorie erfolgt häufig über die Größe  $k(T, p)$ , weswegen in diesem Kapitel die Grundlagen zur Berechnung von  $k(T, p)$  unter verschiedenen Voraussetzungen gezeigt werden sollen. Im nächsten Abschnitt wird zunächst das sehr vereinfachende Lindemann-Modell vorgestellt.

## 4.1 Lindemann-Mechanismus

Einen ersten erfolgreichen<sup>1</sup> Ansatz zum Verständnis unimolekularer Reaktionen schlug Lindemann schon 1922 [4] vor. Dieses Modell ist bis heute die Grundlage aller statistischer Theorien unimolekularer Reaktionen. Lindemann erkannte zum einen, dass der Reaktant die benötigte Energie durch Stöße erhält und zum anderen, dass selbst diese „einfachen“ Reaktionen in zeitlich getrennte Teilprozesse – nämlich Stöße und chemische Reaktion – aufgeteilt werden müssen:



---

<sup>1</sup>siehe dazu auch Kap. 2.

## 4. Theoretische Grundlagen

---

Nach diesem Mechanismus erhält das Molekül A die zur Reaktion benötigte Energie durch einen Stoß mit einem Molekül M (dies kann ein Badgasmolekül oder ein weiteres Reaktantenmolekül sein) ( $R_{4.1}$ ). Das energiereiche Molekül  $A^*$  kann nun wiederum durch Stöße deaktiviert werden ( $R_{4.2}$ ) oder es kann zu den Produkten reagieren ( $R_{4.3}$ ). Unter Annahme von Quasistationarität für  $A^*$  erhält man folgendes Geschwindigkeitsgesetz:

$$\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[\text{Produkte}]}{dt} = -\frac{k_1 k_2 [M]}{k_{-1} [M] + k_2} [A] = -k_{\text{uni}}(T, p)[A]. \quad (4.2)$$

Trotz seiner Einfachheit beschreibt das Lindemann-Modell die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante vom Druck bzw. der Badgaskonzentration<sup>2</sup> qualitativ richtig:

- niedrige Drücke, d. h.  $k_{-1}[M] \ll k_2$ :  
 $k_{\text{uni}}(T, p \rightarrow 0) = k_0 \equiv k_1[M]$ , proportional zur Badgaskonzentration bzw. zum Druck
- hohe Drücke, d. h.  $k_{-1}[M] \gg k_2$ :  
 $k_{\text{uni}}(T, p \rightarrow \infty) = k_\infty \equiv \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$ , druckunabhängig

Für hohe Drücke folgt aus dem Lindemann-Mechanismus demnach ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung, für niedrige Drücke resultiert ein Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung. Dieser Wechsel der Reaktionsordnung wird auch experimentell beobachtet. Die Abnahme von  $k_{\text{uni}}(T, p)$  im Niederdruckbereich mit abnehmender Badgaskonzentration führte zum Begriff der fall-off-Kurve. Dies ist eine doppelt-logarithmische Auftragung der Geschwindigkeitskonstante gegen die Badgaskonzentration bzw. den Druck. Um fall-off-Kurven, die durch den Lindemann-Mechanismus vorhergesagt werden, mit experimentellen Daten zu vergleichen, wird häufig eine dimensionslose, reduzierte Form gewählt:

$$\frac{k_{\text{uni}}}{k_\infty} = \frac{\frac{k_0}{k_\infty}}{1 + \frac{k_0}{k_\infty}} \quad (4.3)$$

mit den oben eingeführten Größen  $k_0$  und  $k_\infty$ .

Quantitativ ist die Übereinstimmung von Experiment und Theorie allerdings schlecht [19], so sagt das Lindemann-Modell das Erreichen des Hochdruckgrenzwerts bei zu hohen Drücken voraus, zudem verlaufen experimentelle fall-off-Kurven flacher als vom Lindemann-Modell vorausgesagt. Die Gründe für diese schlechte quantitative Übereinstimmung liegen in den stark vereinfachenden Annahmen: Lindemann ging davon aus, dass die

---

<sup>2</sup>Unter Annahme eines idealen Verhaltens des Badgases ist die Badgaskonzentration proportional zum Druck.

Aktivierung bzw. Deaktivierung jeweils durch einen einzigen Stoß geschieht. Zum anderen hängt  $k_2$  in der Realität von der inneren Energie – sowie unter Umständen auch von der Drehimpulsquantenzahl  $J$  – von  $A^*$  ab. Es gab etliche Verfeinerungen des Lindemann-Modells, für deren Beschreibung auf weiterführende Literatur verwiesen wird (z. B. [19, 20]).

Ganz allgemein gilt für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstante einer unimolekularen Reaktion mit der Schwellenenergie  $E_0$  folgender Zusammenhang zwischen der spezifischen Geschwindigkeitskonstante  $k(E)$  und der energetischen, auf eins normierten Verteilung  $n(E; T, p)$ :

$$k(T, p) = \int_{E=E_0}^{\infty} k(E) n(E; T, p) dE . \quad (4.4)$$

Befindet sich die Reaktion im Hochdruckbereich entspricht  $n(E; T, p)$  der Boltzmann-Verteilung; treten allerdings reaktive und stoßinduzierte Prozesse in Konkurrenz zueinander, muss die energetische Verteilung explizit berechnet werden. In den folgenden Abschnitten wird auf die Berechnung der beiden Größen  $k(E)$  und  $n(E)$  eingegangen.

## 4.2 Berechnung der spezifischen Geschwindigkeitskonstante $k(E)$

Statistische Theorien unimolekularer Reaktionen liefern folgende Gleichung zur Berechnung der spezifischen Geschwindigkeitskonstante  $k(E, J)$  in Abhängigkeit von der inneren Energie  $E$  und der Drehimpulsquantenzahl  $J$ :

$$k(E, J) = \frac{W(E, J)}{h\rho(E, J)} . \quad (4.5)$$

$W(E, J)$  ist die Summe der Zustände im Übergangszustand bzw. beschreibt die offenen Reaktionskanäle,  $h$  ist das Plank'sche Wirkungsquantum und  $\rho(E, J)$  die Zustandsdichte des Reaktanten. Gl. 4.5 kann als Produkt aus der Geschwindigkeitskonstante für einen Reaktionskanal ( $1/h\rho(E, J)$ ) und der Summe aller zugänglichen Reaktionskanäle ( $W(E, J)$ ) aufgefasst werden.

Bedingt die Symmetrie des betrachteten Moleküls das Vorhandensein mehrerer identischer Reaktionswege, muss die rechte Seite von Gl. 4.5 mit der Reaktionswegentartung  $L$

multipliziert werden. Die Reaktionswegentartung  $L$  lässt sich nach folgender Gleichung bestimmen [21]:

$$L = \frac{m^\ddagger \sigma}{m \sigma^\ddagger}, \quad (4.6)$$

mit der Anzahl der optischen Isomere des Reaktanten  $m$  bzw. des Übergangszustands  $m^\ddagger$  und der Symmetriezahl der externen Rotation des Reaktanten  $\sigma$  bzw. des Übergangszustands  $\sigma^\ddagger$ .

Für den Zusammenhang von  $\rho(E, J)$  und  $W(E, J)$  gilt allgemein  $\rho(E, J) = \frac{\partial W(E, J)}{\partial E}$ ; Zustandsdichten und Summen der Zustände können deshalb mit denselben Methoden berechnet werden. Bevor auf die Berechnung von  $W(E, J)$  und  $\rho(E, J)$  näher eingegangen wird, sollen noch einige Anmerkungen zur inneren Energie  $E$  des Reaktanten bzw. des Übergangszustands gemacht werden.

Bezüglich der Energie  $E$  des Reaktanten muss zwischen der nicht-verteildbaren und der frei im Molekül verteilbaren Energie unterschieden werden. Beispielsweise ist die Nullpunktsschwingungsenergie eines Moleküls immer vorhanden und für ein gegebenes Molekül immer gleich groß, so dass dieser Energiebetrag nicht in andere Freiheitsgrade umverteilt werden kann; ebenso steht der Energieinhalt in den Translationsfreiheitsgraden nicht zur Umverteilung zur Verfügung. Freiheitsgrade, deren Energie frei umverteilt werden kann, werden aktive Freiheitsgrade genannt. Die frei verteilbare Energie setzt sich im Wesentlichen aus der Schwingungs<sup>3</sup>- und Rotationsenergie zusammen. Bei den Beiträgen aus der Rotationsenergie gibt es allerdings eine Einschränkung: Aufgrund der Gesamtdrehimpulserhaltung kann es sein, dass zwei Rotationsfreiheitsgrade während der gesamten Reaktion im gleichen Rotationszustand verbleiben müssen; die Energie dieser sog. *adiabatischen* Freiheitsgrade steht den aktiven Freiheitsgraden nicht zur Verfügung. Auf den Einfluss von externen, adiabatischen Rotationsfreiheitsgraden auf die spezifische Geschwindigkeitskonstante wird weiter unten in diesem Abschnitt ausführlicher eingegangen. Im Allgemeinen nimmt man an, dass alle nicht-adiabatischen Freiheitsgrade aktiv sind und mit ihrer Energie zur Reaktion beitragen können. In Abb. 4.1 wird die Umverteilung der Energie in den aktiven Freiheitsgraden während der Reaktion veranschaulicht. Ein Teil der Energie  $E$  des Reaktanten wird benötigt um die Schwellenenergie  $E_0$  (die Differenz zwischen den Nullpunktsschwingungsniveaus des Übergangszustands und des Reaktanten) aufzubringen. Ist der Energieinhalt des Reaktanten kleiner als  $E_0$  kann keine Reaktion stattfinden<sup>4</sup>:  $k(E, J) = 0$ . Der Energieinhalt des Übergangszustands soll mit  $E^+$  bezeichnet werden und entspricht  $E - E_0$ .  $E^+$  setzt sich aus den Beiträgen

---

<sup>3</sup>ohne die Nullpunktsschwingungsenergie

<sup>4</sup>Wird Tunneln berücksichtigt, kann  $k(E < E_0, J) > 0$  sein.

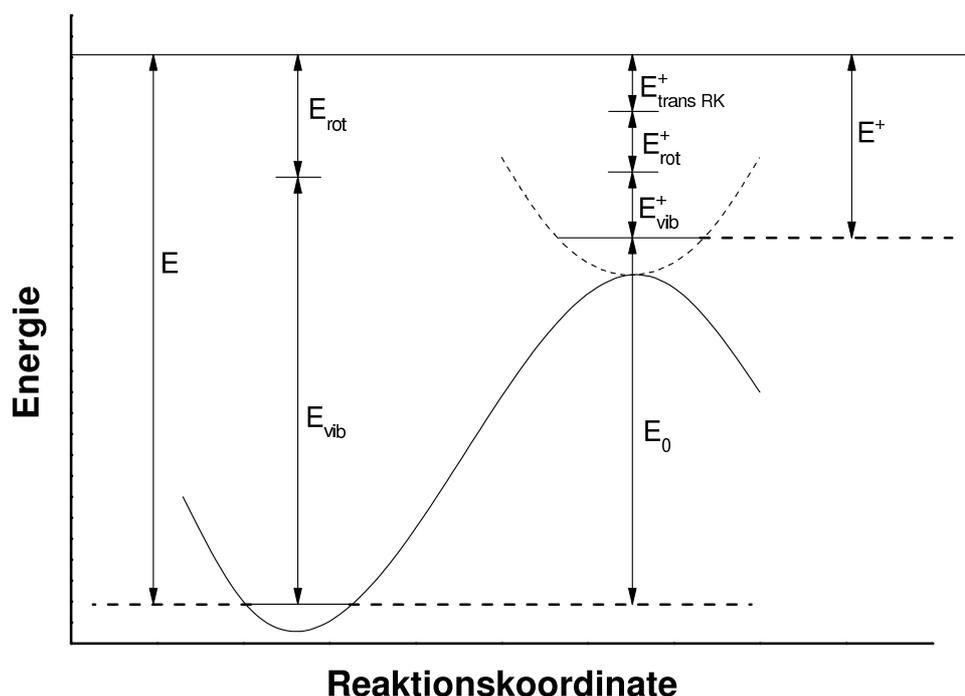


Abbildung 4.1: Schematisches Energieprofil für eine Reaktion mit der Schwellenenergie  $E_0$  zur Darstellung der Energieverhältnisse im Reaktant und am Übergangszustand; es wurden nur aktive Freiheitsgrade berücksichtigt. Zur weiteren Erläuterung siehe Text (nach Ref. [19]).

der frei-verteilbaren Schwingungs- ( $E_{\text{vib}}^+$ ) und Rotationsenergie ( $E_{\text{rot}}^+$ ), sowie der Translationsenergie entlang der Reaktionskoordinate ( $E_{\text{trans,RK}}^+$ ) zusammen. Dabei geht man davon aus, dass die Translation entlang der Reaktionskoordinate von den übrigen Freiheitsgraden separiert werden kann. Die gegebene Energie  $E^+$  kann auf eine Vielzahl von Möglichkeiten in die verschiedenen Freiheitsgrade aufgeteilt werden.

Die Annahme, die allen statistischen Theorien zur Berechnung von  $k(E, J)$  zugrunde liegt, ist die sog. *Ergoden-Hypothese*. Diese besagt, dass die Umverteilung der inneren Energie schneller verläuft als die chemische Reaktion.<sup>5</sup> Für die meisten mehratomigen Systeme ist diese Annahme gerechtfertigt; problematisch kann sie für Systeme sein, die eine niedrige Zustandsdichte im Bereich von  $E_0$  besitzen, da dann die Kopplung zwischen den Energieniveaus nicht sehr ausgeprägt ist. In diesem Fall ist die Umverteilung der Energie auf der Zeitskala der Reaktion eventuell zu langsam. Es sind bis heute nur wenige Reaktionen bekannt, die ein sogenanntes nichtstatistisches Verhalten aufweisen (siehe z. B. Ref. [22]). Die Annahme der statistischen Verteilung der inneren Energie

<sup>5</sup>Zur Diskussion des Begriffs der Ergodizität im Zusammenhang mit statistischen Theorien unimolekularer Reaktionen sei auf Ref. [21] verwiesen.

im Reaktant ist eine notwendige Voraussetzung für das Vorliegen eines mikrokanonischen Ensembles, d. h. alle möglichen Zustände mit der gegebenen Energie  $E$  sind gleich wahrscheinlich. Ein weiterer Punkt, der allen statistischen Theorien zur Berechnung von  $k(E, J)$  gemeinsam ist, ist die Annahme des Vorhandenseins eines Übergangszustands (auch kritische Konfiguration genannt). Dieser Übergangszustand ist eine Trennfläche im Phasenraum, die die Reaktanten von den Produkten trennt. Betrachtet werden nur Trajektorien, die vom Reaktanten ausgehen und es wird angenommen, dass alle Trajektorien, die die Trennfläche durchschreiten, diese nicht ein weiteres Mal durchkreuzen. In der Realität können die Trajektorien die Trennfläche jedoch mehrmals durchschreiten, so dass die berechnete Geschwindigkeitskonstante eine obere Schranke der tatsächlichen Geschwindigkeitskonstante darstellt.

Die verschiedenen statistischen Theorien unterscheiden sich im Wesentlichen darin, wie  $W(E, J)$  berechnet wird. Dies hängt wiederum davon ab, auf welchem Potential die Reaktion abläuft. Grundsätzlich können zwei Potentialtypen unterschieden werden (siehe Abb. 4.2):

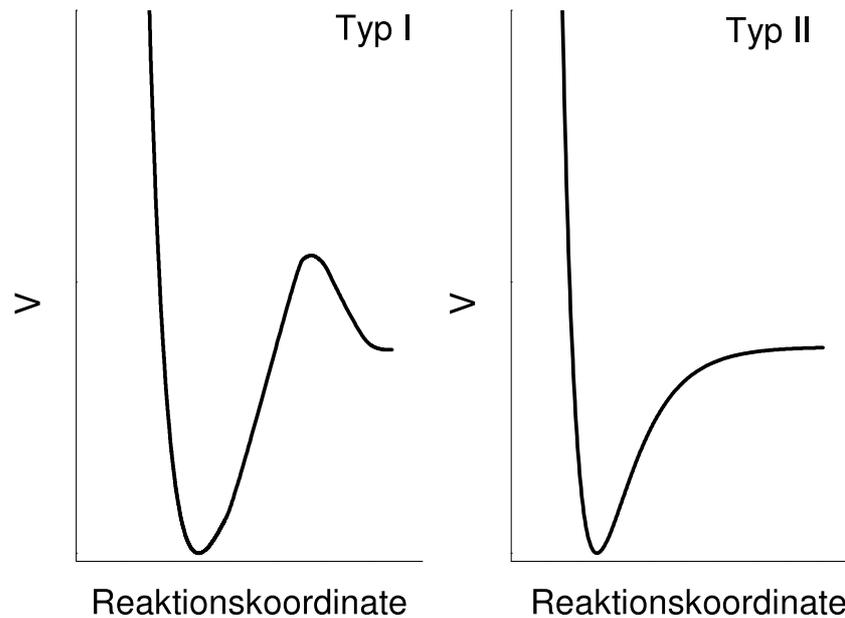


Abbildung 4.2: Schematischer Verlauf der potentiellen Energie  $V$  für ein Typ I-Potential (links) und ein Typ II-Potential (rechts) jeweils für  $J = 0$ .

- Typ I-Potential [23]: Das Potential weist ein ausgeprägtes Maximum bezüglich der Reaktionskoordinate auf. An diesem Maximum befindet sich der Übergangszustand; dieser wird als starrer Übergangszustand bezeichnet. Typ I-Potentiale treten z. B.

bei Isomerisierungs- oder Zerfallsreaktionen auf. Der Einfluss der Drehimpulserhaltung ist in diesen Fällen eher gering.

- Typ II-Potential [23]: Das Potential weist für  $J = 0$  kein Maximum bezüglich der Reaktionskoordinate auf, so dass die Lage des Übergangszustands nicht trivial zu bestimmen ist; man spricht von einem lockeren Übergangszustand. Häufig tritt solch ein Potential bei einfachen Bindungsbruchreaktionen auf.

An dieser Stelle sei nun eine Anmerkung zu den externen Rotationsfreiheitsgraden eingeschoben. Wie oben erwähnt sind diese Freiheitsgrade zum Teil adiabatisch, d. h. sie tragen weder zur Zustandsdichte  $\rho(E, J)$  noch zur Summe der Zustände  $W(E, J)$  bei, was jedoch nicht heißt, dass sie keinen Einfluss auf die spezifische Geschwindigkeitskonstante  $k(E, J)$  haben. In einem linearen Molekül sind beide externen Rotationen aufgrund der Gesamtdrehimpulserhaltung adiabatisch. Nichtlineare Moleküle können im Allgemeinen als symmetrische Kreisel angenähert werden, wobei die Rotation um die Molekülachse aktiv ist und die beiden entarteten Rotationen als adiabatisch anzusehen sind. Unter Berücksichtigung der Energie der externen, adiabatischen Rotationen gilt für die Energie im Übergangszustand  $E^+$  in Abb. 4.1:

$$E^+ = E - E_0 + (E_{\text{rot}} - E_{\text{rot}}^+) = E - E_0 + \Delta E_{\text{rot}} \quad (4.7)$$

wobei  $E_{\text{rot}}$  bzw.  $E_{\text{rot}}^+$  die externe Rotationsenergie im Reaktanten bzw. im Übergangszustand bezeichnet. Ist die Rotationskonstante und damit die Energie im Übergangszustand kleiner als im Reaktanten, ist  $\Delta E_{\text{rot}} > 0$ . Dieser Energiebetrag steht nun zusätzlich den aktiven Freiheitsgraden zur Verfügung und führt damit zu einer scheinbaren Erniedrigung von  $E_0$  und so letztendlich zu einer Erhöhung von  $k(E, J)$ . Im umgekehrten Fall, also  $\Delta E_{\text{rot}} < 0$ , wird  $E_0$  scheinbar vergrößert. Aufgrund der Gesamtdrehimpulserhaltung kommt es zum Auftreten sog. Zentrifugalbarrieren für  $J > 0$ , dieser Effekt wirkt sich vor allem bei Potentialen vom Typ II aus. Für eine weitere Diskussion dieser Thematik sei auf die Literatur verwiesen, z. B. [21, 24].

In der vorliegenden Arbeit ist die Abhängigkeit der spezifischen Geschwindigkeitskonstanten von  $J$  nicht sehr ausgeprägt, weshalb  $k(E)$  nicht  $J$ -aufgelöst sondern für mittlere Werte der Drehimpulsquantenzahl  $\langle J \rangle$  berechnet wurde.  $\langle J \rangle$  wurde dazu aus der mittleren Rotationsenergie bei gegebener Temperatur abgeschätzt.

### 4.2.1 Reaktionen mit starren Übergangszuständen

Zur Berechnung von  $W(E, J)$  und damit  $k(E, J)$  für Reaktionen mit starrem Übergangszustand kann das von Rice, Ramsperger, Kassel und Marcus entwickelte Modell (RRKM-Modell) [25, 26, 27] verwendet werden. Grundannahme dieses Modells ist, dass die Geschwindigkeitskonstante allein vom Trajektorienfluss durch den Übergangszustand bestimmt wird; der Übergangszustand ist hierbei am Energiemaximum des Potentials entlang der Reaktionskoordinate lokalisiert. Der Trajektorienfluss wird durch die Anzahl der offenen Reaktionskanäle bzw. durch die Summe der Zustände des Übergangszustands mit einer Energie  $\leq E$  charakterisiert. Eine exakte Auszählung von  $W(E, J)$  ist mit Hilfe des Beyer-Swinehart-Algorithmus [28] möglich.

### 4.2.2 Reaktionen mit lockeren Übergangszuständen

Die Schwierigkeit bei der Berechnung für  $k(E, J)$  für Reaktionen mit lockeren Übergangszuständen besteht in der Lokalisierung des Übergangszustandes, da das Potential per Definition kein Energiemaximum (für  $J = 0$ ) aufweist. Es wurden mehrere Methoden entwickelt um  $W(E, J)$  und damit  $k(E, J)$  für diese Fälle berechnen zu können. Der einfachste Ansatz ist die sog. *Phasenraumtheorie* (*engl. phase space theory*, PST) [29, 30, 31]. Hierbei werden die Zustände der separierten Fragmente als die Zustände der kritischen Konfiguration angesehen und zum Auszählen von  $W(E, J)$  verwendet. Das Wechselwirkungspotential zwischen den Fragmenten wird als isotrop angenommen. Die Tatsache, dass der Übergangszustand vollständig auf die Produktseite gelegt wird, führt zu einer zu lockeren Konfiguration, so dass die mit PST berechnete Geschwindigkeitskonstante die tatsächliche Geschwindigkeitskonstante stets überschätzt.

Wie weiter oben erwähnt stellt die mit Gl. 4.5 berechnete Geschwindigkeitskonstante eine obere Schranke dar. Diesen Umstand macht sich die *variational transition state theory* (VTST) zu Nutze (siehe z. B. [19, 32]). Die kritische Konfiguration wird so auf der Reaktionskoordinate lokalisiert, dass  $W(E, J)$  und damit  $k(E, J)$  minimal werden; dies entspricht der bestmöglichen Beschreibung der Realität im Rahmen statistischer Theorien.

Eine weitere Methode ist das statistische Modell adiabatischer Reaktionskanäle (*engl. statistical adiabatic channel model*, SACM) [33]. Mit Reaktionskanal wird in diesem Zusammenhang eine effektive Potentialkurve bezeichnet, die einen Eduktzustand mit einem Produktzustand korreliert, wobei sich die Quantenzahlen, die den Eduktzustand charakterisieren, während der Reaktion nicht ändern ( $\rightarrow$  adiabatisch). Zur Bestimmung von

$k(E, J)$  müssen alle möglichen Reaktionskanäle konstruiert und die Zahl der offenen Reaktionskanäle gezählt werden. Ein Reaktionskanal gilt dann als offen, wenn sein Potentialmaximum für gegebenes  $J$  unterhalb der gegebenen Energie  $E$  liegt; die Summe dieser Reaktionskanäle ist  $W(E, J)$ . Mit steigender Drehimpulsquantenzahl  $J$  verschiebt sich das Maximum zu kleineren Werten der Reaktionskoordinate, d. h. der Übergangszustand ist zunehmend starrer Natur. Exakte SACM-Rechnungen wurden bisher nur für Systeme aus drei oder vier Atomen durchgeführt (siehe z. B. [34, 35]). Zum einen wird das Korrelationsschema umso komplexer je größer der Reaktant ist, zum anderen muss die Potentialfläche über weite Bereiche bekannt sein. Die gleichzeitige Beschreibung von kurz- und langreichweitigen Wechselwirkungen stellt auch mit heutigen *ab initio*-Methoden ein Problem dar. Von Troe wurde eine vereinfachte Version dieser Methode formuliert, die sog. s-SACM-Methode (s für *engl. simplified*) [36, 37]. Hier werden die Kanaleigenwerte entlang der Reaktionskoordinate durch Interpolation zwischen den Edukt- und den Produktzuständen erhalten. Anstatt die Potentialkurve über einen weiten Bereich zu berechnen, wird ein Morse-Potential zur Annäherung verwendet; die effektive Potentialkurve eines Kanals  $V_a(q)$  ist die Summe aus dem Morse-Potential  $V(q)$  und dem Kanaleigenwert  $E_a(q)$  an der Stelle  $q$  der Reaktionskoordinate:

$$V_a(q) = V(q) + E_a(q), \quad (4.8)$$

wobei

$$V(q) = D_e \{1 - \exp[-\beta(q - q_e)]\}^2. \quad (4.9)$$

$D_e$  bezeichnet die Differenz der elektronischen Energien von Produkt und Reaktant, bei  $q_e$  liegt das Potentialminimum. Der Morse-Parameter  $\beta$  lässt sich aus der Kraftkonstante  $f$  der dissoziierenden Bindung am Potentialminimum und  $D_e$  berechnen:

$$\beta = \sqrt{\frac{f}{2D_e}}. \quad (4.10)$$

Die Kanaleigenwerte  $E_a(q)$  werden mit Hilfe des Interpolationsparameters  $\alpha$  aus den Edukt- ( $n$ ) und Produktzuständen ( $p$ ) berechnet:

$$E_a(q) = E_a(q_e, n) \exp[-\alpha(q - q_e)] + E_a(\infty, p) \{1 - \exp[-\alpha(q - q_e)]\} + E_{\text{cent}}(q), \quad (4.11)$$

mit der Zentrifugalenergie

$$E_{\text{cent}}(q) = B_{\text{cent}}(q)P(P + 1), \quad (4.12)$$

dabei bezeichnet  $B_{\text{cent}}(q)$  die effektive Rotationskonstante der separierenden Fragmente. Diese wird als Mittelwert aus den beiden kleinen Rotationskonstanten ebendieser Fragmente bei einem festgehaltenen Biegewinkel berechnet. Die Pseudorotationskonstante  $P$  wird durch Interpolation zwischen der Drehimpulsquantenzahl  $J$  des Reaktanten und der entsprechenden Quantenzahl der Fragmentrotation  $l$  analog Gl. 4.11 erhalten:

$$P = J \exp[-\alpha(q - q_e)] + l \{1 - \exp[-\alpha(q - q_e)]\}. \quad (4.13)$$

Der Interpolations- oder auch *looseness*-Parameter  $\alpha$  ist von entscheidender Bedeutung in diesem Modell: Er legt die Charakteristik des Übergangszustandes fest. Für  $\alpha \rightarrow 0$  liegt ein starrer Übergangszustand vor ( $\rightarrow$  RRKM-Modell). Der andere Grenzfall ergibt sich für  $\alpha \geq 1$  und es liegt ein lockerer Übergangszustand vor ( $\rightarrow$  PST-Modell). In der Praxis – wie auch in der vorliegenden Arbeit – wird das Verhältnis  $\alpha/\beta$  meist als Fitparameter verwendet und dabei so gewählt, dass experimentelle Befunde reproduziert werden können. Einfache Bindungsbruchreaktionen können meist mit  $0,3 \leq \alpha/\beta \leq 0,6$  gut beschrieben werden [38].

### 4.3 Berechnung der energetischen Verteilung $n(E)$

Zur Berechnung der thermischen Geschwindigkeitskonstante  $k(T, p)$  für unimolekulare Reaktionen benötigt man nach Gl. 4.4 die energetische Verteilung  $n(E)$  des Reaktanten. Um diese Verteilung realistisch beschreiben zu können, muss das komplexe Zusammenspiel zwischen Stoßaktivierung, -deaktivierung und chemischer Reaktion berücksichtigt werden. Genau dies geschieht beim Aufstellen der sog. Mastergleichung, die die zeitliche Entwicklung der Populationen einzelner Energieniveaus beschreibt.

#### 4.3.1 Thermische Mastergleichung

Die Mastergleichung ist eine Bilanzgleichung über alle Prozesse, die jedes einzelne Energieniveau  $E_i$  be- und entvölkern. Für kinetische Systeme, die aus dem thermischen Gleichgewicht heraus reagieren, nimmt sie folgende Form an:

$$\frac{dn_i}{dt} = \omega \sum_{j=1}^m P_{ij} n_j - \omega n_i - \sum_{l=1}^N k_{li} n_{li}. \quad (4.14)$$

Für mehratomige Moleküle ist die Zustandsdichte sehr groß, weswegen die Energieniveaus in Zellen der Größe  $E + dE$  eingeteilt und die Niveaus innerhalb einer Zelle zusammengefasst werden. Gl. 4.14 zeigt die Mastergleichung in diskretisierter Form. Diese Diskretisierung ist notwendig, um die Mastergleichung numerisch lösen zu können. Die Konzentration des Reaktanten mit der Energie  $E_i$  wird mit  $n_i = n(E_i)$  bezeichnet. Die ersten beiden Terme in Gl. 4.14 beschreiben die Population bzw. Depopulation des Energieniveaus  $E_i$  durch Stöße,  $\omega$  bezeichnet die Stoßhäufigkeit und  $P_{ij} = P(E_i, E_j)$  die Stoßübergangswahrscheinlichkeit für Übergänge von  $E_j$  nach  $E_i$ .  $P_{ij}$  ist auf eins normiert (siehe Gl. 4.28), deshalb tritt die Stoßübergangswahrscheinlichkeit im Depopulations-term nicht mehr explizit auf. Zur Stoßübergangswahrscheinlichkeit siehe auch Abschn. 4.3.2. Der letzte Term in Gl. 4.14 bezeichnet die Entleerung von  $E_i$  durch chemische Reaktion über  $N$  Reaktionskanäle mit den spezifischen Geschwindigkeitskonstanten  $k_l(E)$  (zur Berechnung von spezifischen Geschwindigkeitskonstanten siehe Abschn. 4.2). Aus praktischen Gründen wird Gl. 4.14 in Matrixschreibweise gebracht:

$$\frac{d\vec{n}}{dt} = [\omega (\mathbf{P} - \mathbf{I}) - \mathbf{K}] \vec{n} = \mathbf{M} \vec{n}, \quad (4.15)$$

mit dem Populationsvektor der jeweiligen Niveaus  $\vec{n}$ . Fettgedruckte Buchstaben bezeichnen Matrizen, die jeweiligen Matrixsymbole entsprechen den Symbolen in Gl. 4.14;  $\mathbf{I}$  ist die Einheitsmatrix. Die Lösung von Gl. 4.15 ergibt den zeitabhängigen Populationsvektor  $\vec{n}(t)$  [19]:

$$\vec{n}(t) = \mathbf{U} \exp(\Lambda t) \mathbf{U}^{-1} \vec{n}(t=0), \quad (4.16)$$

mit dem Populationsvektor zu Beginn der Reaktion  $\vec{n}(t=0)$ ;  $\mathbf{U}$  ist die rechtsseitige Matrix mit den Eigenvektoren von  $\mathbf{M}$ ;  $\mathbf{U}^{-1}$  ist die dazu inverse Matrix.  $\Lambda$  ist eine Diagonalmatrix mit den Eigenwerten von  $\mathbf{M}$ . In der vorliegenden Arbeit wurde das Programm eigvss [39] zur Lösung der thermischen Mastergleichung verwendet. Dabei werden Standardroutinen zur Bestimmung von Eigenwerten und Eigenvektoren tridiagonaler Matrizen verwendet [40]. Die zeitliche Entwicklung des Populationsvektors kann nach Einführung der Definition  $\vec{c} = \mathbf{U}^{-1} \vec{n}(t=0)$  umgeschrieben werden zu [19]

$$\vec{n}(t) = \sum_i \vec{u}_i c_i \exp(\lambda_i t), \quad (4.17)$$

wobei  $\vec{u}_i$  den  $i$ -ten Eigenvektor von  $\mathbf{M}$  mit dem Eigenwert  $\lambda_i$  bezeichnet. Betrachtet man die Eigenwerte, die sich für reale Systeme ergeben, stellt man fest, dass ein Eigenwert,  $\lambda_1$ , betragsmäßig viel kleiner ist als die übrigen Eigenwerte (hier ist anzumerken, dass alle

Eigenwerte  $\lambda_i$  negativ sind). Es kann gezeigt werden, dass der Betrag dieses Eigenwerts gerade der thermischen Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{uni}}$  in Gl. 4.1 entspricht [19, 21].

### 4.3.2 Stoßübergangswahrscheinlichkeiten

In der Formulierung der Mastergleichung (Gl. 4.14) wurde die Geschwindigkeitskonstante für die stoßinduzierte Energieübertragung als Produkt aus der druckabhängigen Stoßhäufigkeit  $\omega$  und einer Stoßübergangswahrscheinlichkeit  $P_{ij}$  geschrieben. Diese Faktorisierung darf vorgenommen werden, wenn  $\omega$  keine Funktion der inneren Energie des Reaktanten ist [21]. Die Lennard-Jones-Stoßhäufigkeit  $\omega$  für Stöße zwischen dem Reaktant A und dem Badgas M kann nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$\omega = N_A \Omega_{\text{A-M}}^{(2,2)*} \pi \sigma_{\text{A-M}}^2 \left( \frac{8k_B T}{\pi \mu_{\text{A-M}}} \right)^{\frac{1}{2}} [\text{M}], \quad (4.18)$$

$N_A$  ist die Avogadro-Konstante,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante und  $T$  die Temperatur. Die reduzierte Masse und der Stoßquerschnitt des Stoßkomplexes A-M werden mit  $\mu_{\text{A-M}}$  bzw.  $\sigma_{\text{A-M}}^2$  bezeichnet. Das reduzierte Stoßintegral  $\Omega_{\text{A-M}}^{(2,2)*}$  kann mit Hilfe einer empirischen Gleichung von Neufeld *et al.* [41] berechnet werden:

$$\Omega_{\text{A-M}}^{(2,2)*}(T^*) = \frac{1,16145}{(T^*)^{0,14874}} + \frac{0,52487}{\exp(0,77320 T^*)} + \frac{2,16178}{\exp(2,43787 T^*)}. \quad (4.19)$$

In dieser Gleichung steht  $T^*$  für die reduzierte Temperatur, die mit der Lennard-Jones-Potentialtopftiefe  $\epsilon_{\text{A-M}}$  über folgende Beziehung zusammenhängt:

$$T^* = \frac{k_B T}{\epsilon_{\text{A-M}}}. \quad (4.20)$$

Die zur Berechnung von  $\omega$  benötigten Größen  $\sigma_{\text{A-M}}$  bzw.  $\epsilon_{\text{A-M}}$  werden als arithmetisches bzw. geometrisches Mittel aus den jeweiligen Lennard-Jones-Parametern berechnet [42]:

$$\sigma_{\text{A-M}} = \frac{\sigma_A + \sigma_M}{2}, \quad (4.21)$$

$$\epsilon_{\text{A-M}} = \sqrt{\epsilon_A \epsilon_M}. \quad (4.22)$$

Experimentell ist die Bestimmung der Stoßübergangswahrscheinlichkeiten  $P_{ij}$  nicht leicht zugänglich; die im Mittel pro Stoß übertragene Energie kann nicht mit großer Genauigkeit bestimmt werden. Informationen über die Form der Stoßübergangswahrscheinlichkeit können mit der Methode der kinetisch kontrollierten selektiven Ionisation

(engl. *kinetically controlled selective ionization*, KCSI) [43, 44] gewonnen werden. Aus den experimentellen Ergebnissen können allerdings keine analytischen Zusammenhänge abgeleitet werden, weswegen man sich aus theoretischen Überlegungen abgeleiteter Modelle bedient. Diese Modelle beruhen entweder auf klassischen und quasiklassischen Trajektorienrechnungen oder sind statistischer Natur (wie z. B. das exponential-down-Modell oder das stepladder-Modell). Zum Vergleich der Modelle untereinander eignen sich die folgenden Momente der Verteilung:

$$\langle \Delta E \rangle (E) = \int_0^{\infty} (E' - E) P(E', E) dE', \quad (4.23)$$

$$\langle \Delta E \rangle_d (E) = \frac{\int_0^E (E - E') P(E', E) dE'}{\int_0^E P(E', E) dE'}. \quad (4.24)$$

Dabei beschreibt  $\langle \Delta E \rangle$  die im Mittel pro Stoß übertragene Energie und  $\langle \Delta E \rangle_d$  die im Mittel pro deaktivierendem Stoß („Abwärtsstoß“) übertragene Energie.

Günstig erweist sich die Tatsache, dass die Form von  $P(E', E)$  kaum Einfluss auf die Modellierung chemischer Systeme hat, da sich Details der Verteilung herausmitteln. In der vorliegenden Arbeit wurde ausschließlich das stepladder-Modell verwendet, das nun kurz vorgestellt werden soll. Im nicht-kontinuierlichen stepladder-Modell wird pro Stoß immer eine feste Energiedifferenz  $\Delta E_{\text{SL}}$  übertragen (siehe Abb. 4.3). Die Größe  $\Delta E_{\text{SL}}$  ist der einzige Parameter und entspricht der im Mittel pro Abwärtsstoß übertragenen Energie  $\langle \Delta E \rangle_d$ . Die Verteilung kann durch eine Diracsche  $\delta$ -Funktion mit der Normierungskonstante  $c(E)$  ausgedrückt werden:

$$P(E', E) = c(E) \delta(E - E' - \Delta E_{\text{SL}}). \quad (4.25)$$

Befindet sich ein Teilchen also im Energieniveau  $E = E_i$ , kann es durch einen Stoß nur die Zielniveaus  $E_{i-1} = E_i - \Delta E_{\text{SL}}$  und  $E_{i+1} = E_i + \Delta E_{\text{SL}}$  erreichen.

Die Stoßübergangswahrscheinlichkeiten für aktivierende und deaktivierende Stöße sind über das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts (Gl. 4.26) miteinander verknüpft. Dieses

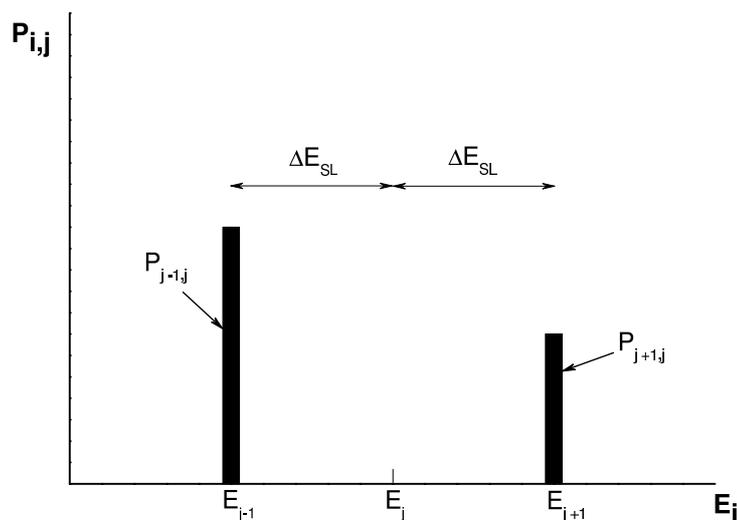


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der Stoßübergangswahrscheinlichkeiten im Rahmen des stepladder-Modells (nach Ref. [45]).

Prinzip hat zur Konsequenz, dass die Stoßübergangswahrscheinlichkeiten für deaktivierende Stöße größer sind als diejenige für aktivierende<sup>6</sup> (siehe auch Abb. 4.3).

$$P(E', E)f(E) = P(E, E')f(E'), \quad (4.26)$$

wobei  $f(E)$  die Boltzmannverteilung

$$f(E) = \rho(E) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad (4.27)$$

mit der Zustandsdichte  $\rho(E)$  ist.

Unter Zuhilfenahme der Normierungsbedingung

$$P_{i-1,i} + P_{i+1,i} = 1 \quad (4.28)$$

kann die Normierungskonstante für die Verteilungsfunktion berechnet werden. Zudem entspricht diese Bedingung der physikalisch sinnvollen Vorstellung, dass kein Reaktant durch Stöße zerstört wird.

Wie oben erwähnt, ist es kaum möglich zuverlässige Werte für  $\langle \Delta E \rangle_d$ , der dem Modellparameter  $\Delta E_{SL}$  entspricht, aus Experimenten zu gewinnen, deshalb wird dieser Parameter häufig – wie auch in der vorliegenden Arbeit – als Fitparameter verwendet.

---

<sup>6</sup>dies gilt für Energien, für die  $f(E') < f(E)$ .

### 4.3.3 Mastergleichung für chemisch aktivierte Systeme

Im Unterschied zu Reaktionen, bei denen der Reaktant aus dem thermischen Gleichgewicht heraus reagiert, wird bei chemisch aktivierten Systemen der Reaktant erst durch eine exotherme chemische Reaktion gebildet. Der Reaktant liegt zu Beginn der Reaktion deshalb in einer Verteilung vor, die weit vom Gleichgewicht entfernt ist. Beispiele für chemisch aktivierte Systeme sind sog. *komplexbildende bimolekulare Reaktionen*, wie sie im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht wurden.

#### 4.3.3.1 Komplexbildende bimolekulare Reaktionen

Unter komplexbildenden bimolekularen Reaktionen versteht man chemische Reaktionen, die nach folgendem Schema ablaufen:



Durch Reaktion von A mit B wird die energiereiche Spezies  $AB^*$  gebildet ( $R_{4.4}$ ).  $AB^*$  kann nun chemische Reaktionen eingehen, indem es wieder zurück zu den Edukten dissoziiert ( $R_{4.4}$ ) oder in einer Vorwärtsdissoziation Produkte bildet ( $R_{4.6}$ ). In diesem Schema ist nur ein Reaktionskanal für die Produktbildung berücksichtigt; es ist natürlich auch möglich, dass es konkurrierende Dissoziationskanäle in Vorwärtsrichtung gibt. Durch Stöße kann  $AB^*$  auch zu AB stabilisiert werden ( $R_{4.5}$ ). Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass AB durch Stöße zu  $AB^*$  aktiviert wird ( $R_{4.5}$ ). Es ist hier anzumerken, dass  $AB^*$  und AB chemisch identisch sind und sich nur durch ihren Energieinhalt unterscheiden. Mit formalen druckabhängigen Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung für

die Stabilisierung und Aktivierung  $k_{\text{stab}}$  bzw.  $k_{\text{akt}}$  lassen sich für dieses Reaktionsschema folgende Zeitgesetze aufstellen:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A][B] + k_{-1}[AB^*] \quad (4.29)$$

$$\frac{d[AB^*]}{dt} = k_1[A][B] - (k_{-1} + k_2 + k_{\text{stab}})[AB^*] + k_{\text{akt}}[AB] \quad (4.30)$$

$$\frac{d[AB]}{dt} = k_{\text{stab}}[AB^*] - k_{\text{akt}}[AB] \quad (4.31)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[AB^*] \quad (4.32)$$

Die Lösung solcher Differentialgleichungssysteme erleichtert sich erheblich, wenn das Prinzip der Quasistationarität angewendet werden kann. In dem hier dargestellten Fall gibt es zwei Regimes, in denen dieses Prinzip auf die Konzentration von AB bzw. AB\* angewendet werden kann. Auf die Voraussetzungen, wann sich eine komplexbildende bimolekulare Reaktion in einem dieser Bereiche befindet, wird im Abschnitt 4.3.3.4 ausführlicher eingegangen.

#### 4.3.3.2 Zwischenzeitliches quasistationäres Regime

In diesem sog. *intermediate steady state* kann Quasistationarität für  $[AB^*]$  angenommen werden, d. h.  $\frac{d[AB^*]}{dt} = 0$ . Damit muss unter den Anfangsbedingungen  $[A] = [A]_0$ ,  $[B] = [B]_0$  und  $[AB] = [AB^*]_0 = [C]_0 = [D]_0 = 0$  für frühe Reaktionszeiten gelten:

$$k_{\text{stab}}[AB^*] \gg k_{\text{akt}}[AB]. \quad (4.33)$$

Für die quasistationäre Konzentration von  $[AB^*]$  ergibt sich dann aus Gl. 4.30:

$$[AB^*] = \frac{k_1[A][B]}{k_{-1} + k_2 + k_{\text{stab}}}. \quad (4.34)$$

Gl. 4.29 wird unter diesen Bedingungen zu

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_{\text{obs}}[A][B] \quad (4.35)$$

mit

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_2 + k_{\text{stab}}}{k_{-1} + k_2 + k_{\text{stab}}} k_1. \quad (4.36)$$

Die makroskopisch beobachtbare Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{obs}}$  kann somit als Produkt aus einem druckabhängigen Ausbeutefaktor und der druckunabhängigen Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  für den Einfangprozess  $A + B$  beschrieben werden.

Ist der Druck so hoch, dass die Stoßstabilisierung viel schneller abläuft als die reaktiven Prozesse, d. h.  $k_{\text{stab}} \gg k_{-1}, k_2$ , befindet sich die Reaktion im Hochdruckbereich. Das Geschwindigkeitsgesetz (Gl. 4.35) vereinfacht sich dann zu

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A][B]. \quad (4.37)$$

Im Übrigen ergibt sich diese Gleichung unabhängig vom Druck auch für Systeme, in denen  $k_2 \gg k_{-1}$  ist. Dieser Fall entspricht einer direkten bimolekularen Reaktion  $A+B \rightarrow C+D$ , für die keine Druckabhängigkeit erwartet wird.

Ist der Druck so niedrig, dass die Stoßstabilisierung gegenüber den reaktiven Prozessen vernachlässigbar wird ( $k_{\text{stab}} \ll k_{-1}, k_2$ ), befindet sich die Reaktion im Niederdruckbereich und man erhält für Gl. 4.35

$$\frac{d[A]}{dt} = -\frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [A][B]. \quad (4.38)$$

Ein schematisches Konzentrations-Zeit-Profil für eine komplexbildende bimolekulare Reaktion, die sich im *intermediate steady state* befindet, ist in Abb. 4.4 links gezeigt.

### 4.3.3.3 Finales quasistationäres Regime

Schreitet die Reaktion weiter fort, erreicht das System den sog. *final steady state*, in dem Quasistationarität sowohl für  $[AB]$  als auch für  $[AB^*]$  angenommen werden kann. Mit  $\frac{d[AB^*]}{dt} = \frac{d[AB]}{dt} = 0$  ergibt sich

$$k_{\text{stab}}[AB^*] = k_{\text{akt}}[AB]. \quad (4.39)$$

Daraus folgt für die quasistationäre Konzentration von  $AB^*$ :

$$[AB^*] = \frac{k_1[A][B]}{k_{-1} + k_2}. \quad (4.40)$$

Für das differentielle Geschwindigkeitsgesetz folgt dann

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_2 \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [A][B] = -k_2 [AB^*] = -\frac{d[C]}{dt}. \quad (4.41)$$

Befindet sich das System im *final steady state*, können keine Aussagen zur Konkurrenz von reaktiven und stoßinduzierten Prozessen gemacht werden.

Ein schematisches Konzentrations-Zeit-Profil für eine komplexbildende bimolekulare Reaktion, die sich im *final steady state* befindet, ist in Abb. 4.4 rechts gezeigt.

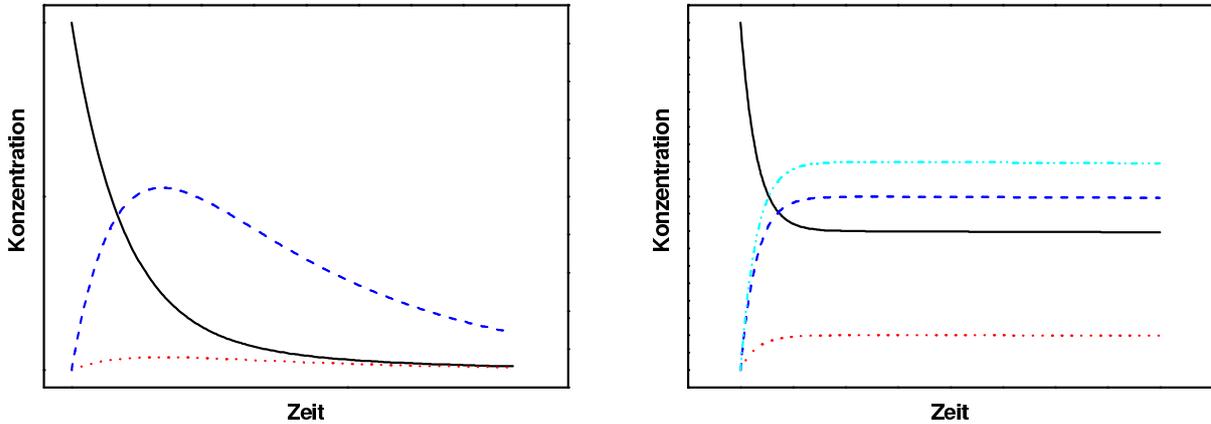


Abbildung 4.4: Schematisches Konzentrations-Zeit-Profil für eine komplexbildende bimolekulare Reaktion wie in Reaktionsschema  $R_{4.4} - R_{4.6}$  bei Vorliegen eines *intermediate steady state* (links) bzw. eines *final steady state* (rechts). Schwarze, durchgezogene Linie: [A]; rote, gepunktete Linie: [AB\*]; blaue, gestrichelte Linie: [AB]; türkisfarbene, Strich-Punkt-Linie: [AB\*] + [AB]. Die Konzentrationen der Produkte C und D sind nicht eingezeichnet.

#### 4.3.3.4 Mastergleichung für komplexbildende bimolekulare Reaktionen

Die Mastergleichung für komplexbildende bimolekulare Reaktionen sieht wie folgt aus:

$$\frac{dn_i}{dt} = R_1 f_i + \omega \sum_{j=1}^m P_{ij} n_j - \omega n_i - (k_{-1i} + k_{2i}) n_i. \quad (4.42)$$

Wie auch in Gl. 4.14 ist hier die diskretisierte Form der Mastergleichung gezeigt. Die Bildungsgeschwindigkeit des Intermediats durch die Reaktion von A mit B wird durch  $R_1 = k_1 n_A n_B$  beschrieben,  $f_i = f(E_i)$  ist die anfängliche Verteilung des Intermediats AB\*; diese ist auf eins normiert und weder von Stößen noch von Weiterreaktionen beeinflusst. Reagieren die Reaktanten A und B aus einer thermischen Verteilung heraus, lässt sich  $f(E_i)$  über das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität herleiten [19, 21]. Es ergibt sich:

$$f(E_i) = \frac{W(E_i - E_{0,1}) \exp(-\frac{E_i - E_{0,1}}{k_B T})}{\int_0^{\infty} W(\epsilon) \exp(-\frac{\epsilon}{k_B T}) d\epsilon}. \quad (4.43)$$



Die Matrizen- bzw. Vektorsymbole korrespondieren mit den entsprechenden Symbolen in Gl. 4.42,  $\mathbf{I}$  ist die Einheitsmatrix. Der Vektor  $\vec{n}^s$ , der die quasistationären Populationen der Niveaus  $E_i$  enthält, ergibt sich für jede auf eins normierte, vorgegebene Ausgangsverteilung  $f(E)$  aus

$$\vec{n}^s = \mathbf{R}_1 \mathbf{J}^{-1} \vec{F}. \quad (4.45)$$

Zur Lösung der Mastergleichung für komplexbildende bimolekulare Reaktionen wurde in der vorliegenden Arbeit das Programm matslban [46] benutzt, das die Standardroutinen bandec und banbks aus Ref. [40] verwendet.

Häufig werden aus kinetischen Experimenten nicht die Geschwindigkeitskonstanten für einzelne Reaktionskanäle bestimmt, sondern eine Geschwindigkeitskonstante für die beobachtbare Abnahme einer Eduktkonzentration  $k_{\text{obs}}$ . Soll diese Größe berechnet werden, muss  $n^s(E_i; T, p)$  nicht auf eins normiert sein. Wieso dies nicht nötig ist, soll im Folgenden gezeigt werden. Dazu werden zunächst Reaktionsgeschwindigkeiten für die Rückreaktion ( $D_{-1}$ ), die Vorwärtsdissoziation ( $D_2$ ) sowie für die Stoßstabilisierung  $S$  definiert.

$$D_l(T, p) = \int_0^{\infty} k_l(E) n^s(E; T, p) \, dE \quad (4.46)$$

mit  $l = -1$  oder  $2$ .

Die Herleitung von  $\vec{n}^s$  erfolgte unter der Annahme von Quasistationarität von AB, so dass man sich die Gleichung  $R_1 = D_{-1} + D_2 + S$  zu Nutze machen kann, um die Geschwindigkeit der Stabilisierung  $S$  auszurechnen:

$$S = R_1 - D_{-1} - D_2. \quad (4.47)$$

Im Abschnitt 4.3.3.2 wurde ein Ausdruck für die experimentell beobachtbare Geschwindigkeitskonstante für komplexbildende bimolekulare Reaktionen, die sich im *intermediate steady state* befinden, hergeleitet (Gl. 4.36). Dieser Ausdruck kann nun unter Verwendung von  $D_{-1}$ ,  $D_2$  und  $S$  umformuliert werden:

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_2 + k_{\text{stab}}}{k_{-1} + k_2 + k_{\text{stab}}} k_1 = \frac{D_2 + S}{D_{-1} + D_2 + S} k_1. \quad (4.48)$$

Zur Berechnung von  $k_{\text{obs}}$  müssen die Geschwindigkeiten  $D_{-1}$ ,  $D_2$  und  $S$  nicht explizit bekannt sein, es werden nur die Verhältnisse  $D_l/R_1$  bzw.  $S/R_1$  benötigt. In Gl. 4.48 ist

leicht zu erkennen, dass sich  $R_1$  herauskürzt. Um die Verhältnisse  $D_l/R_1$  und  $S/R_1$  zu erhalten, wird Gl. 4.44 durch  $R_1$  geteilt, so dass  $\vec{n}^s/R_1$  erhalten wird.

Ist man an den Geschwindigkeitskonstanten  $k_{-1}$  oder  $k_2$  der entsprechenden Reaktionskanäle interessiert, muss die Verteilung  $n^s(E; T, p)$  auf eins normiert werden. Man erhält nach Gl. 4.4 die gesuchten Größen aus

$$k_l(T, p) = \int_{E_0}^{\infty} k_l(E) n_{\text{norm}}^s(E; T, p) dE \quad (4.49)$$

mit  $l = -1$  oder  $2$ .

Zur Lösung der Mastergleichung für komplexbildende bimolekulare Reaktionen ist es wichtig zu wissen, ob und in welchem quasistationären Zustand sich das betrachtete System befindet. Schranz und Nordholm [47] lösten die zeitabhängige Mastergleichung für chemisch aktivierte Systeme und stellten dabei fest, dass die Entwicklung der Population des Intermediats  $AB^*$  in drei Zeitabschnitte eingeteilt werden kann:

1. Die sog. *Inkubationsphase* zu Beginn der Reaktion, in der sich die Population von  $AB^*$  aufbaut. Diese Phase ist dadurch gekennzeichnet, dass die Dissoziation (D) nach und nach zu- und die Stabilisierung (S) entsprechend dazu abnimmt. Die Geschwindigkeit dieser Änderungen nimmt mit Fortschreiten der Reaktion ab.
2. Ein zwischenzeitliches quasistationäres Regime (*intermediate steady state*), das sich dadurch auszeichnet, dass das Verhältnis  $D/S$  konstant ist. Befindet sich ein chemisches System in diesem Regime, kann die Stoßaktivierung vernachlässigt werden. Damit ein zwischenzeitliches quasistationäres Regime existieren kann, muss das Eigenwertspektrum, das aus der Lösung der zeitabhängigen Mastergleichung resultiert, in zwei Bereiche separiert werden können. Die Eigenwerte dieser beiden Bereiche müssen einen Unterschied von ungefähr drei bis vier Größenordnungen aufweisen [47]. Ist diese Voraussetzung erfüllt, kann folgende Faustregel für die Zeitdauer der Existenz dieses Regimes angegeben werden:

$$10 \frac{1}{|\lambda_F|} < t < 0,1 \frac{1}{|\lambda_1|} \quad (4.50)$$

Hierbei bezeichnet  $\lambda_F$  den Eigenwert, der maßgeblich für den Übergang von der *Inkubationsphase* zum *intermediate steady state* ist. Unter diesen Voraussetzungen ist  $\lambda_1$  der betragsmäßig kleinste Eigenwert (zudem ist er gut von den anderen Eigenwerten separiert) und entspricht der Geschwindigkeitskonstante der thermischen

Reaktion (siehe auch Abschn. 4.3.1 und Ref. [19, 21]). Allgemein lässt sich feststellen, dass eine Erhöhung der Temperatur und damit verbunden eine Zunahme der thermischen Geschwindigkeitskonstante die zeitliche Dauer dieses Regimes vom oberen Ende her verkürzt. Die Einschränkung des Zeitbereichs vom unteren Ende her wird im Wesentlichen durch den Druck verursacht; eine Erhöhung des Drucks führt zu einer Verkürzung des Regimes.

3. Für lange Reaktionszeiten ergibt sich ein zweites quasistationäres Regime (*final steady state*), in dem die Stoßstabilisierung mit der Stoßaktivierung im Gleichgewicht ist. Dieses Regime ist für Zeiten  $t \geq 0,1 \frac{1}{|\lambda_1|} = 0,1 \tau_{\text{therm}}$  zu finden, wobei  $\tau_{\text{therm}}$  die thermische Lebensdauer des Komplexes ist [47].

Im Folgenden sollen nun einige Anmerkungen dazu gemacht werden, wie das Vorliegen der stationären Zustände in Mastergleichungsrechnungen praktisch umgesetzt wird. Befindet sich das System im *intermediate steady state*, ist dies gleichbedeutend mit der Tatsache, dass die Stoßaktivierung von AB vernachlässigt werden kann, d. h. wurde ein Molekül AB erst einmal stabilisiert, steht es nicht mehr für das Reaktionssystem zur Verfügung. Dies wird durch Einführen einer sog. absorbierenden Barriere in der Mastergleichung realisiert [19]. Dazu definiert man eine Energie  $E_{\text{abs}}$ , die unterhalb der niedrigsten Schwellenenergie für einen Dissoziationskanal liegt. Ein Molekül mit einer Energie  $E > E_{\text{abs}}$  kann durch Stöße in Energieniveaus unterhalb von  $E_{\text{abs}}$  stabilisiert werden. Aufwärtsstöße von Molekülen, die sich in Energieniveaus unterhalb  $E_{\text{abs}}$  befinden, sind nicht erlaubt, d. h. die Stoßübergangswahrscheinlichkeit dafür ist null. Soll die Mastergleichung für ein System gelöst werden, das sich im *final steady state* befindet, darf keine absorbierende Barriere verwendet werden. In diesem Fall ist das Stabilisierungsreservoir aufgefüllt und die Stoßaktivierung muss berücksichtigt werden; es gilt (vgl. dazu auch Abschn. 4.3.3.3 und insbesondere Gl. 4.39)

$$k_{\text{stab}}[\text{AB}^*] = k_{\text{akt}}[\text{AB}].$$

Befindet sich das betrachtete System in keinem der beiden quasistationären Zustände, so muss die zeitabhängige Mastergleichung gelöst werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit war dies nicht nötig, weswegen für weitergehende Informationen zu dieser Problemstellung auf die Literatur verwiesen wird [48, 49].

## 4.4 Theorie des Übergangszustands

Befindet sich eine Reaktion im Hochdruckbereich, dann bedeutet dies, dass Stöße des Reaktanten mit dem Badgas so häufig sind, dass stoßinduzierte Prozesse auf der Zeitskala der chemischen Reaktion schnell ablaufen. Dies führt dazu, dass Reaktant und Übergangszustand in einer Boltzmann-Verteilung der entsprechenden Temperatur vorliegen, d. h. es liegt ein *kanonisches* Ensemble vor. Zusätzlich zur Annahme einer Boltzmann-Verteilung werden in der Theorie des Übergangszustands (*engl. transition state theory*, TST), die von Eyring [5] bzw. Evans und Polanyi [6] entwickelt wurde<sup>7</sup>, die gleichen Annahmen zugrunde gelegt wie in den statistischen Theorien zur Berechnung von  $k(E, J)$  (siehe Abschn. 4.2). Nach der Theorie des Übergangszustands errechnet sich der Hochdruckgrenzwert der Geschwindigkeitskonstante  $k_\infty(T)$  für uni- oder bimolekulare Reaktionen nach folgender Gleichung:

$$k_\infty(T) = L \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right), \quad (4.51)$$

mit der Reaktionswegentartung  $L$  (siehe dazu Abschn. 4.2, insbesondere Gl. 4.6), der allgemeinen Gaskonstante  $R$  und den Zustandssummen des Übergangszustands  $Q^\ddagger$  bzw. des Reaktanten  $Q$ . Die Schwellenenergie  $E_0$  ist die Differenz der Nullpunktsschwingungsniveaus von Übergangszustand und Reaktant. Die entsprechende Zustandssumme kann als Produkt aus der Translations-, Rotations- und Schwingungs- sowie der elektronischen Zustandssumme berechnet werden.

$$Q = Q_{\text{trans}} Q_{\text{rot}} Q_{\text{vib}} Q_{\text{el}}. \quad (4.52)$$

Die dafür benötigten Trägheitsmomente, Schwingungsfrequenzen und elektronischen Zustände von Reaktant und Übergangszustand erhält man meist aus *ab initio*-Rechnungen. Für die Formeln zur Berechnung der  $Q_i$  sei auf die Literatur verwiesen (siehe z. B. [20]).

Gl. 4.51 kann auch thermodynamisch formuliert werden (siehe dazu z. B. [20]):

$$k_\infty(T) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right), \quad (4.53)$$

wobei  $\Delta S^\ddagger$  bzw.  $\Delta H^\ddagger$  die Standard-Aktivierungsentropie bzw. -enthalpie bezeichnen und sich aus der Differenz der entsprechenden Größen von Übergangszustand und Reaktant

<sup>7</sup>Auch Wigner war an der Entwicklung der TST-Theorie beteiligt (siehe dazu auch Kap. 2); zu den dynamischen Aspekten der Theorie siehe Ref. [50].

ergeben. Auffallend ist die Ähnlichkeit von Gl. 4.53 mit der (integrierten Form der) Arrheniusgleichung

$$k_{\infty}(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right). \quad (4.54)$$

$A$  ist hierbei der sog. präexponentielle Faktor und  $E_a$  die Aktivierungsenergie. Für Reaktionen, die über einen lockeren Übergangszustand verlaufen, ist die Standard-Aktivierungsentropie immer positiv und groß, so dass experimentell ein großer präexponentieller Faktor in der Arrheniusdarstellung gefunden wird. Umgekehrt findet man für Reaktionen mit starrem Übergangszustand (Standard-Aktivierungsentropie klein oder negativ) kleine Werte für  $A$ .

### 4.5 Troe-Parametrisierung

Damit experimentell ermittelte Geschwindigkeitskonstanten in Simulationen komplexer chemischer Systeme – wie beispielsweise Verbrennungsprozesse – verwendet werden können, sollten sie in parametrisierter Form als Funktion von Druck und Temperatur dargestellt werden. Meist wird hierfür die sog. Troe-Parametrisierung verwendet. Durch Vergleich von sehr genauen Mastergleichungsanalysen mit experimentellen Daten gut charakterisierter Reaktionen leitete Troe einen modifizierten Lindemann-Ausdruck in reduzierter Form ab, um das fall-off-Verhalten realer Systeme gut beschreiben zu können [51] (vgl. Gl. 4.3):

$$\log\left(\frac{k}{k_{\infty}}\right) = \log\left(\frac{\frac{k_0}{k_{\infty}}}{1 + \frac{k_0}{k_{\infty}}}\right) + \frac{\log F_c}{1 + \left(\frac{\log\left(\frac{k_0}{k_{\infty}}\right)}{N}\right)^2} \quad (4.55)$$

mit  $N = 0,75 - 1,27 \log F_c$ . Hierbei beschreibt  $k$  die thermische Geschwindigkeitskonstante,  $k_0$  bzw.  $k_{\infty}$  die thermische Geschwindigkeitskonstante im Niederdruck- bzw. Hochdruckgrenzfall. Alle drei Geschwindigkeitskonstanten sind eine Funktion der Temperatur,  $k$  und  $k_0$  sind zudem auch abhängig vom Druck ( $k_{\infty} = k_{\infty}(T)$ ,  $k$  bzw.  $k_0 = k_i(T, p)$ ). Wie in Absch. 4.1 erwähnt verlaufen reale fall-off-Kurven flacher als vom Lindemann-Modell vorausgesagt. Dieser Tatsache trägt der zweite Term in Gl. 4.55 mit dem Parameter  $F_c$  Rechnung:  $F_c$  stellt ein Maß für die Abweichung im Zentrum der fall-off-Kurve ( $k_0 = k_{\infty}$ ) dar.

Der Troe-Formalismus kann auch verwendet werden, um aus experimentellen Daten im fall-off-Bereich den Nieder- und Hochdruckgrenzwert zu extrapolieren (siehe z. B.

[52]). In der vorliegenden Arbeit wurden keine derartigen Extrapolationen durchgeführt, deshalb sei für weiterführende Informationen auf die Literatur verwiesen [19, 51].

## 4.6 Quantenchemische Rechnungen

In den vorangegangenen Abschnitten wurden verschiedene Theorien vorgestellt, mit denen Geschwindigkeitskonstanten berechnet werden können; dazu sind allerdings Informationen über (mehr oder weniger große) Bereiche der Potentialfläche nötig, vor allem müssen stationäre Punkte identifiziert werden. Potentialflächen werden unter Annahme der Born-Oppenheimer-Näherung [53], d. h. die Kernbewegung ist von der Elektronenbewegung separierbar, für einen bestimmten elektronischen Zustand erhalten und beschreiben die Änderung der potentiellen Energie, wenn sich die Kernanordnung ändert. In der vorliegenden Arbeit sind nur Potentialflächen von elektronischen Grundzuständen von Interesse. Für ein nichtlineares Molekül aus  $N$  Atomen hängt die Potentialfläche von  $3N - 6$  Koordinaten<sup>8</sup> ab. Die zentrale Gleichung, die gelöst werden muss, ist die zeitunabhängige Schrödingergleichung:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (4.56)$$

mit dem Hamiltonoperator  $\hat{H}$ , der Wellenfunktion  $\Psi$  und dem Energieeigenwert  $E$ . Für chemisch relevante Systeme ist Gl. 4.56 nicht exakt lösbar, so dass man auf Näherungsverfahren angewiesen ist.

Das einfachste Näherungsverfahren ist das Hartree-Fock-Verfahren [54, 55, 56, 57, 58]: Hierbei wird die Gesamtwellenfunktion  $\Psi$  eines Moleküls mit  $n$  Elektronen mit einer Slaterdeterminante aus  $n$  Eielektronen-Wellenfunktionen  $\phi_i$  beschrieben. Jede einzelne Eielektronen-Wellenfunktion  $\phi_i$  wird mit Hilfe des Variationsprinzips optimiert; dabei spürt das jeweilige Elektron das gemittelte Feld der anderen Elektronen. Die Optimierung ist abgeschlossen, wenn die Wellenfunktionen ein Feld erzeugen, das wieder dieselben Wellenfunktionen erzeugt, man spricht dann von einem *selbst-konsistenten Feld* (*engl. self-consistent field, SCF*). Ein großer Nachteil dieser Methode ist die Nichtberücksichtigung der Elektronenkorrelation, wie die Wechselwirkung zwischen Elektronen mit antiparallelem Spin bezeichnet wird. Diese Vereinfachung führt meist zu einem beträchtlichen Fehler in der berechneten Energie. Bevor auf Methoden eingegangen wird,

<sup>8</sup>Diese Koordinaten repräsentieren die  $3N - 6$  inneren Freiheitsgrade.

die diese Elektronenkorrelation berücksichtigen, sollen einige Anmerkungen zu den mathematischen Funktionen gemacht werden, die die Orbitale beschreiben.

Die Einelektronen-Wellenfunktionen werden in der Regel durch eine Linearkombination aus atomzentrierten Basisfunktionen beschrieben; die Basisfunktion für ein Atom wiederum wird aus einem Satz von Linearkombinationen aus Gauß-Funktionen gebildet. Mit Basissatz bezeichnet man die Gesamtheit der Basisfunktionen. Grundsätzlich gilt, dass die Beschreibung umso exakter wird, je mehr Gauß-Funktionen verwendet werden. Allerdings steigt mit zunehmender Größe des Basissatzes auch der Rechenaufwand.

Es wurden verschiedene Methoden (sog. post-SCF-Methoden) entwickelt, die die Elektronenkorrelation berücksichtigen; dazu zählen die Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter (MP2) [59, 60] oder vierter (MP4) [61] Ordnung, die QCI- (*engl. quadratic configuration interaction*)- [62] und CC- (*engl. coupled cluster*) [63, 64] Methode. Energien, die mit diesen Verfahren berechnet werden, sind viel exakter als Energien, die ohne Berücksichtigung der Elektronenkorrelation berechnet wurden. Der Rechenaufwand für post-SCF-Methoden ist allerdings erheblich größer.

Ein anderer Ansatz, der die Elektronenkorrelation berücksichtigt, ist die Dichtefunktionaltheorie (*engl. density functional theory*, DFT) [65, 66], bei der die elektronische Energie als Funktional der Elektronendichte behandelt wird. Die heutigen Umsetzungen von DFT basieren auf der Arbeit von Kohn und Sham [66]. Die Elektronenkorrelation wird durch Verwendung eines Austausch-Korrelationsfunktionals angenähert; für dieses Funktional wurden viele verschiedene Varianten entwickelt. Ein häufig – wie beispielsweise auch in der vorliegenden Arbeit – zur Geometrieoptimierung verwendetes Funktional ist das B3LYP-Hybridfunktional [67]; es besteht aus dem B3-Austauschfunktional von Becke [68] und dem Korrelationsfunktional von Lee, Yang und Parr [69]<sup>9</sup>.

Für die Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten müssen vor allem stationäre Punkte auf der Potentialfläche bekannt sein: Lokale oder globale Minima stellen Gleichgewichtsstrukturen des Systems dar, also Reaktanten, Intermediate und Produkte, wohingegen Sattelpunkte erster Ordnung<sup>10</sup> bei Strukturen von Übergangszuständen auftreten. Zu den Geometrien an diesen Punkten werden Trägheitsmomente, Schwingungsfrequenzen und relative elektronische Energien benötigt. Mittels Geometrieoptimierungen können stationäre Punkte auf der Potentialfläche gefunden werden. Dazu wird eine Startgeometrie des Systems vorgegeben und die Energie und der Gradient für diese Geometrie berechnet. Der Gradient gibt an, wie sich die Geometrie des Systems ändern muss, da-

---

<sup>9</sup>Die Vermischung von Hartree-Fock- und DFT-Methode führt zum Begriff der Hybridmethode.

<sup>10</sup>Ein Sattelpunkt erster Ordnung ist ein Maximum bezüglich einer Koordinate und ein Minimum bezüglich aller anderen Koordinaten.

mit die Energie am stärksten abnimmt; so nähert man sich schrittweise dem stationären Punkt, an dem der Gradient null ist. Aus der Geometrie des stationären Punktes können direkt die Trägheitsmomente berechnet werden.

Um die harmonischen Schwingungsfrequenzen der stationären Punkte zu erhalten, wird eine Normalkoordinatenanalyse durchgeführt: die Hesse-Matrix (Matrix, die die Kraftkonstanten enthält) wird berechnet und diagonalisiert; aus den Eigenwerten der Hesse-Matrix können direkt die Schwingungsfrequenzen erhalten werden. Zur Normalkoordinatenanalyse muss dieselbe Methode und derselbe Basissatz verwendet werden wie zur Geometrieoptimierung.

Zur Geometrieoptimierung und Frequenzberechnung ist es meist ausreichend eine weniger aufwendige Methode zu verwenden (z.B. die schon erwähnte B3LYP-Methode mit dem 6-31G(d)-Basissatz [67, 70]). Die elektronische Energie kann dann für die so optimierte Geometrie mit einer genauen, rechenintensiven Methode berechnet werden.



# 5 Die Reaktion von NCN mit NO<sub>2</sub>

## 5.1 Einleitung

Die Stickstoffoxide NO und NO<sub>2</sub> (zusammenfassend mit NO<sub>x</sub> bezeichnet) stellen eine wichtige Gruppe von Luftschadstoffen dar, da sie zur Übersäuerung und Überdüngung von Böden und Gewässern beitragen. Ebenso ist NO<sub>x</sub> an der Bildung von bodennahem Ozon und Feinstaub beteiligt. Nicht zuletzt sind die Stickstoffoxide auch gesundheitsschädlich für den Menschen. Ein Großteil der anthropogenen NO<sub>x</sub>-Emissionen stammt aus Verbrennungsprozessen; der Hauptverursacher ist dabei der Verkehrsbereich (im Jahr 2007 49 % der Gesamt-NO<sub>x</sub>-Emission [71]). Aufgrund dieser Problematik wird von Seiten der Politik versucht NO<sub>x</sub>-Emissionen durch Vorgaben von Emissionshöchstmengen immer weiter zu verringern. Im Zeitraum von 1990 bis 2007 wurde eine Verminderung der Gesamtemission um 55 % erreicht [71].

In Verbrennungsabgasen bestehen die NO<sub>x</sub>-Emissionen fast ausschließlich aus NO (bis zu 95 % der gesamten NO<sub>x</sub>-Konzentration [72]), das in der Atmosphäre zu NO<sub>2</sub> umgesetzt wird. Bei Temperaturen zwischen 600 und 1000 K unter brennstoffarmen Bedingungen ist jedoch die Konzentration von HO<sub>2</sub> erheblich, so dass die Reaktion



eine wichtige Rolle spielt [72]. Bei höheren Temperaturen dissoziiert HO<sub>2</sub> schnell in H und O<sub>2</sub>; die daraus resultierenden hohen Konzentrationen an H, O und OH führen dazu, dass NO<sub>2</sub> schnell unter Bildung von NO verbraucht wird. Durch die Kopplung der Konzentrationen von NO und NO<sub>2</sub> sind Informationen zur Kinetik von Reaktionen, bei denen NO<sub>2</sub> gebildet oder verbraucht wird, wichtig, um geeignete Strategien zur Reduktion von NO<sub>x</sub>-Emissionen entwickeln zu können [72].

Interessant ist, dass trotz des Rückgangs der gesamten NO<sub>x</sub>-Emissionen der Anteil NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> in straßennaher Luft in den letzten Jahren ansteigt. Als Ursache hierfür wird der erhöhte Anteil von NO<sub>2</sub> im Abgas von Dieselfahrzeugen mit Oxidationskatalysatoren,

die teilweise Bestandteil in Partikelfiltersystemen sind, diskutiert [73, 74]. Das im Oxidationskatalysator aus NO entstandene NO<sub>2</sub> oxidiert im Filter abgelagerten Russ schon bei Temperaturen um 230° C, d. h. bei deutlich tieferen Temperaturen als bei der Oxidation durch Sauerstoff. Allerdings wird NO<sub>2</sub> als krebserzeugend eingestuft, so dass gezielt Anstrengungen unternommen werden sollten, die NO<sub>2</sub>-Emissionen zu vermindern. Dazu sind Informationen zu möglichen Reaktionen von NO<sub>2</sub> mit verbrennungsrelevanten Spezies nötig.

Für das Entstehen von NO bzw. allgemeiner NO<sub>x</sub> bei Verbrennungsprozessen sind verschiedene Mechanismen verantwortlich, deren Bedeutung stark vom Kraftstoff/Luft-Verhältnis und der Verbrennungstemperatur abhängt. Bei hohen Temperaturen und brennstoffarmen Bedingungen wird NO hauptsächlich nach dem Zeldovich-Mechanismus gebildet [75], das sog. *thermische* NO; in brennstoffreichen Gebieten der Flammenzone ist die Bildung über den Fenimore-Mechanismus [76] bedeutend, sog. *promptes* NO. Des Weiteren kann NO auch über N<sub>2</sub>O oder N<sub>2</sub>H gebildet werden. Die bisher genannten Mechanismen haben gemeinsam, dass molekularer Stickstoff aus der Luft zu NO oxidiert wird. Bei einigen Brennstoffen, wie z. B. Kohle oder Schweröl, besteht auch die Möglichkeit, dass sich NO aus Stickstoffverbindungen im Brennstoff selbst bildet, sog. *Brennstoff-NO*. Im Folgenden soll nur auf die im Allgemeinen wichtigsten Mechanismen – thermisches und promptes NO – eingegangen werden.

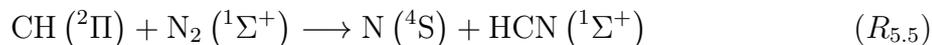
Die Bildung von thermischem NO kann nach Zeldovich [75] mit den folgenden Reaktionen beschrieben werden:



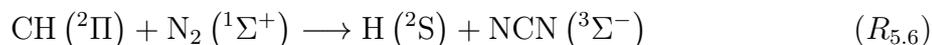
Dieser Mechanismus ist stark temperaturabhängig, da zum einen Reaktion  $R_{5.2}$  mit 320 kJ/mol eine hohe Aktivierungsenergie besitzt, zum anderen die Konzentration von O-Atomen in der Flammenzone stark mit der Temperatur ansteigt [72].

Der unter brennstoffreichen Bedingungen wichtige Fenimore-Mechanismus [76] ist recht komplex und bis heute nicht ausreichend genau beschrieben. Als einleitender Schritt der prompten NO-Bildung wird übereinstimmend die Reaktion von CH-Radikalen mit N<sub>2</sub> angesehen. Fenimore [76] schlug die Reaktion  $\text{CH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{N} + \text{HCN}$  als möglichen Schlüsselschritt vor. Obwohl es schon deutlich vor der Veröffentlichung des Vorschlags

von Fenimore Hinweise auf die Existenz einer  $\text{CN}_2$ -Spezies in Kohlenwasserstoff-Flammen gab [77], wurde mehrere Jahrzehnte die spin-verbotene Reaktion



als Schlüsselschritt zur prompten NO-Bildung angesehen. In einer theoretischen Studie fanden Cui *et al.* [78], dass die Reaktion  $R_{5.5}$  zu langsam verläuft, um damit frühere experimentelle Ergebnisse zur Kinetik der Reaktion  $\text{CH} + \text{N}_2$  bei hohen Temperaturen [79, 80] erklären zu können. Im Jahr 2000 zeigten Moskaleva und Lin [81, 82] durch quantenchemische Rechnungen, dass die Reaktion  $\text{CH} + \text{N}_2$  über den spin-erlaubten Reaktionskanal



ablaufen kann. Zudem identifizierten Moskaleva und Lin diese Reaktion auch als die unter verbrennungsrelevanten Bedingungen bevorzugte. Mit der in Ref. [82] für Reaktion  $R_{5.6}$  ermittelten Geschwindigkeitskonstante konnten Moskaleva und Lin die experimentellen Ergebnisse aus Ref. [79, 80] gut beschreiben. Kurz nach Veröffentlichung von Ref. [81, 82] gab es ebenfalls experimentelle Hinweise zur Relevanz von Kanal  $R_{5.6}$ : Smith [83] konnte erstmals NCN in Niederdruck-Flammen von  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ - und  $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O}/\text{N}_2$ -Gemischen mittels LIF nachweisen. In den Ref. [83, 84] wurde zudem eine starke Korrelation zwischen den Konzentrationsprofilen von NCN und CH (gemessen in Abhängigkeit vom Abstand über dem Brenner) gefunden, was ein Indiz dafür ist, dass die Reaktion von CH mit  $\text{N}_2$  über  $R_{5.6}$  verläuft. Von den ersten NCN-LIF-Messungen an atmosphärischen Methan-Luft-Flammen wird in Ref. [85] berichtet; die Ergebnisse dieser Studie hinsichtlich der Korrelation der NCN- und CH-Profile stehen in Übereinstimmung mit den Beobachtungen an Niederdruck-Flammen [83, 84]. In Ref. [86] wurde die Reaktion  $\text{CH} + \text{N}_2$  in Stoßwellenexperimenten untersucht und NCN als Produkt mittels Laserabsorption nachgewiesen. Eine umfassende, hochgenaue theoretische Studie [87] konnte die experimentellen Ergebnisse zur Kinetik von  $\text{CH} + \text{N}_2$  [79, 80, 86, 88] sehr gut reproduzieren.

Die Vielzahl der gerade aufgeführten, übereinstimmenden Arbeiten sowohl von theoretischer wie von experimenteller Seite deutet daraufhin, dass die Reaktion  $\text{CH} + \text{N}_2$  tatsächlich über NCN verläuft. NCN wird allerdings sehr schnell durch Reaktion mit H oder O verbraucht. Durch Reaktion mit H-Atomen entsteht HCN, das dann schnell weiter zu NO oxidiert wird. Reagiert NCN mit O-Atomen entsteht neben NO auch CN. Um wirkungsvolle Strategien zur Reduktion von  $\text{NO}_x$ -Emissionen entwickeln zu können, muss der prompte NO-Mechanismus weiter aufgeklärt werden. Einen Beitrag dazu leisten Stu-

dien zur Kinetik des NCN-Radikals; allerdings ist die Zahl der Reaktionen von NCN, die über einen weiten Temperatur- und Druckbereich experimentell untersucht wurden, bis jetzt gering. Es existieren lediglich Arbeiten zu NCN + NO [12, 89, 90] und NCN + NO<sub>2</sub> [91]. Zudem wurden Obergrenzen für die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen von NCN mit O<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und NO<sub>2</sub> bei Zimmertemperatur und sehr niedrigen Drücken ( $p \approx 3$  Torr) in Ref. [89] abgeschätzt. Die Reaktion NCN + NO<sub>2</sub> wurde in Ref. [91] bei Drücken von 100 bis 500 Torr untersucht. Der Hochdruckgrenzwert konnte deshalb nur durch Extrapolation bestimmt werden, welche analog zur Untersuchung der Reaktion von NCN mit NO in Ref. [90] durchgeführt wurde. Jedoch konnte in Ref. [12] durch Experimente gezeigt werden, dass der in Ref. [90] abgeleitete Hochdruckgrenzwert für NCN + NO deutlich zu groß ist. Aus diesem Grund sollte in der vorliegenden Arbeit der in Ref. [91] extrapolierte Hochdruckgrenzwert der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion NCN + NO<sub>2</sub> durch Experimente überprüft werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Kinetik der Reaktion NCN + NO<sub>2</sub> bei verschiedenen Temperaturen über einen großen Druckbereich untersucht. Neben Experimenten bei Drücken unter 1 bar wurden Experimente bei hohen Drücken durchgeführt, so dass der Hochdruckgrenzwert der Geschwindigkeitskonstante experimentell bestimmt werden konnte; dies erlaubte eine verbesserte Parametrisierung der Geschwindigkeitskonstante. Die experimentellen Ergebnisse wurden des Weiteren durch kinetische Modellierung basierend auf Mastergleichungsrechnungen beschrieben.

Im Folgenden sollen die beiden bisher veröffentlichten Untersuchungen zur Kinetik der Reaktion NCN + NO<sub>2</sub> vorgestellt werden [89, 91]. Baren und Hershberger [89] untersuchten hauptsächlich die Reaktion NCN mit NO, schätzten aber auch Obergrenzen für die Geschwindigkeitskonstanten im Niederdruckbereich für einige andere Reaktionspartner – darunter NO<sub>2</sub> – ab. Bei dieser Studie wurde NCN durch Cophotolyse von CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> und C<sub>2</sub>N<sub>2</sub> bei 193 nm erzeugt und bei 329,008 nm mit LIF resonant nachgewiesen. Durch Zugabe von bis zu 2 Torr NO<sub>2</sub> zur Mischung aus 0,05 bis 0,10 Torr CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> und 0,2 Torr C<sub>2</sub>N<sub>2</sub> konnte kein Unterschied zur monoexponentiellen Intensitätsabnahme der NCN-Fluoreszenz bei Abwesenheit eines Reaktionspartners festgestellt werden. Die Autoren schätzten daraus  $1,5 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  als obere Grenze der Geschwindigkeitskonstante bei 298 K im Bereich 1 bis 3 Torr mit Helium als Badgas ab.

Die umfassendere Studie von Yang *et al.* [91] beinhaltet sowohl experimentelle als auch theoretische Arbeiten zur Kinetik der Reaktion NCN + NO<sub>2</sub>. Zur experimentellen Untersuchung wurde NCN durch Laserblitzlicht-Photolyse bei 193 nm aus NCN<sub>3</sub> erzeugt und mittels LIF nach Anregung bei 329,01 nm resonant detektiert. Die Experi-

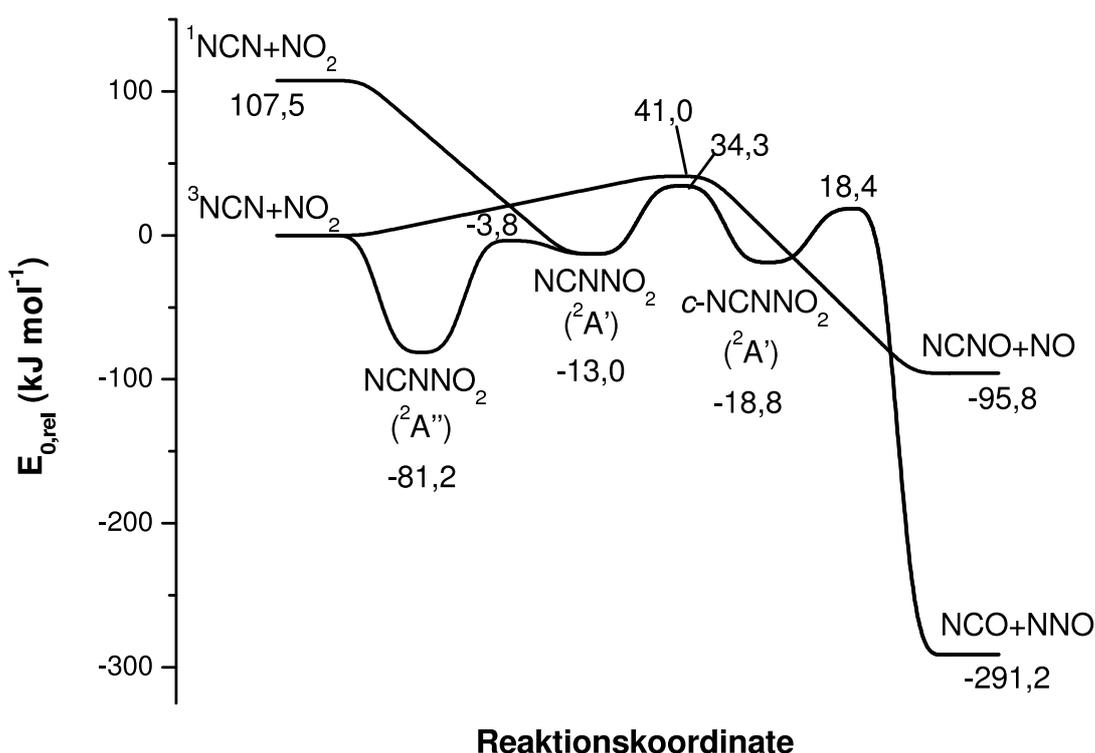
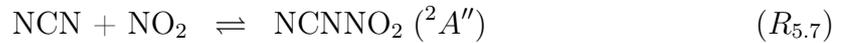


Abbildung 5.1: Ausschnitt aus der Potentialfläche für  $\text{NCN} + \text{NO}_2$  aus Ref. [91], berechnet mit der G2M(CC5)-Methode [92]. Mit  $E_{0,\text{rel}}$  wird die elektronische Energie einschließlich der Nullpunktsschwingungsenergie bezeichnet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die kinetisch relevanten Kanäle eingezeichnet.

mente wurden bei Temperaturen von 260 bis 296 K bei Drücken von 100 bis 500 Torr durchgeführt; als Badgas wurden Helium oder Stickstoff verwendet. Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion  $\text{NCN} + \text{NO}_2$  zeigten eine positive Druck- und negative Temperaturabhängigkeit. Zur theoretischen Beschreibung der Reaktion wurde die Potentialfläche mit der G2M(CC5)-Methode [92] berechnet, basierend auf den auf B3LYP/6-311+G(d)-Niveau [67, 69, 93, 94] optimierten Geometrien der stationären Punkte. Ein Ausschnitt aus der Potentialfläche ist in Abb. 5.1 gezeigt, der zufolge die Kinetik der Reaktion bei nicht zu hohen Temperaturen durch die barrierelose Addition von  $\text{NCN}$  an  $\text{NO}_2$  zur Bildung des Intermediats  $\text{NCNNO}_2$  dominiert werden sollte. Durch die Potentialfläche lässt sich die experimentell gefundene positive Druck- und negative Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante erklären. Yang *et al.* zufolge kann das  $\text{NCNNO}_2$ -Intermediat in zwei elektronischen Zuständen  ${}^2A'$  und  ${}^2A''$  (Symmetriegruppe  $C_s$ ) vorliegen [91], die sich – laut Aussage dieser Autoren – durch Rotation ineinander überführen lassen; der Übergangszustand bei  $-3,8$  kJ/mol ist der Übergangszustand für

diese innere Rotation. Es sei hier angemerkt, dass durch eine bloße innere Rotation kein Wechsel des elektronischen Zustandes erfolgen kann, jedoch werden in Ref. [91] keine weiteren Informationen zu diesem elektronischen Übergang gegeben. Der <sup>2</sup>A''-Zustand ist um 68,2 kJ/mol stabiler als der <sup>2</sup>A'-Zustand. Die beiden Zustände unterscheiden sich in der Lokalisierung der Spindichte, die mit der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons korreliert werden kann: liegt sie senkrecht zur Symmetrieebene, ist der Zustand <sup>2</sup>A'', liegt sie in der Symmetrieebene, handelt es sich um einen <sup>2</sup>A'-Zustand. Das NCNNO<sub>2</sub>-Intermediat kann neben der Rückdissoziation zu NCN und NO<sub>2</sub> auch zu den Produkten NCO + NNO dissoziieren. Nach Aussage der Autoren von Ref. [91] wird die Vorwärtsdissoziation durch den Übergangszustand zur Bildung des cyclischen Intermediats *c*-NCNNO<sub>2</sub> bei 34,3 kJ/mol bestimmt, so dass das Intermediat mit <sup>2</sup>A'-Symmetrie bei der Berechnung der Geschwindigkeitskonstante nicht berücksichtigt werden muss (zu einer weiteren Diskussion dazu siehe Abschn. 5.3.3). In Konkurrenz zur Addition kann NCN auch ein O-Atom von NO<sub>2</sub> abstrahieren, was zu den Produkten NCNO + NO führt. Auf der Grundlage der Potentialfläche in Abb. 5.1 berechneten Yang *et al.* die spezifischen Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen *R*<sub>5.7</sub> - *R*<sub>5.9</sub>; für barrierelose Reaktionen wurde die VTST- (VARIFLEX [95]), für Reaktionen mit einer Barriere die RRKM-Methode verwendet. Der Mastergleichungsanalyse legten Yang *et al.* den Mechanismus *R*<sub>5.7</sub> - *R*<sub>5.9</sub> zugrunde.



Nach Ref. [91] ist die Addition von NO<sub>2</sub> an NCN (*R*<sub>5.7</sub>) bei Temperaturen bis 700 K der dominierende Reaktionskanal, bei höheren Temperaturen verläuft die Reaktion hauptsächlich über den Abstraktionskanal (*R*<sub>5.9</sub>). Die Vorwärtsdissoziation von NCNNO<sub>2</sub> (*R*<sub>5.8</sub>) ist über den gesamten Temperaturbereich langsamer als Reaktion *R*<sub>5.9</sub>. Die Ergebnisse der Mastergleichungsanalyse geben die experimentell beobachtete positive Druck- und negative Temperaturabhängigkeit wieder. Für die Beschreibung der Temperatur- und Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante für die Reaktionen *R*<sub>5.7</sub> und *R*<sub>5.9</sub> im Temperaturbereich 200 K ≤ *T* ≤ 2000 K geben die Autoren die nachfolgenden Aus-

drücke an [91]. Unglücklicherweise wird in Ref. [91] nicht erläutert, wie die beobachtbare Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{obs}}(T, p)$  aus den Gl. 5.1 - 5.3 erhalten wurde.

$$k_{\infty}(R_{5.7}) = 4,33 \times 10^{-11} T^{0,297} \exp(-47 \text{ K}/T) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}, \quad (5.1)$$

$$k_{0, \text{He}}(R_{5.7}) = 7,58 \times 10^{20} T^{-18,22} \exp(-4354 \text{ K}/T) \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}, \quad (5.2)$$

$$k(R_{5.9}) = 1,22 \times 10^{-11} \exp(-5463 \text{ K}/T) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}. \quad (5.3)$$

In der vorliegenden Arbeit wurde die Kinetik der Reaktion  $\text{NCN} + \text{NO}_2$  bei Temperaturen von 255 bis 293 K und Drücken von 150 bis 800 mbar untersucht. Der Hochdruckgrenzwert wurde durch Experimente im Druckbereich von 2 bis 38 bar bei Temperaturen zwischen 293 und 349 K bestimmt. Zur Analyse der experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{obs}}(T, p)$  mittels Mastergleichungsrechnungen wurde ein Mechanismus zugrunde gelegt, der anhand der in Ref. [91] gegebenen Informationen aufgestellt wurde. Die Temperatur- und Druckabhängigkeit von  $k_{\text{obs}}(T, p)$  wurde mit einer Troe-Parametrisierung (siehe Kap. 4.5) in eine für Modellierungsanwendungen geeignete Form gebracht.

## 5.2 Durchführung

### 5.2.1 Synthese von Cyanazid ( $\text{NCN}_3$ )

In der Literatur sind bislang zwei Vorläufervarianten zur photolytischen Erzeugung von NCN erwähnt: Co-Photolyse von  $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{C}_2\text{N}_2$  [89, 96] oder Photolyse von  $\text{NCN}_3$  [12, 90, 91]. Bei der Photolyse von  $\text{NCN}_3$  entsteht neben dem gewünschten NCN nur  $\text{N}_2$  als Nebenprodukt, wohingegen der Mechanismus zur Bildung von NCN aus  $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{C}_2\text{N}_2$  noch nicht aufgeklärt ist und etliche Nebenprodukte möglich sind [89]. Wird wie in der vorliegenden Arbeit die Reaktion über die Detektion von NCN verfolgt, ist die Verwendung von  $\text{NCN}_3$  zudem vorteilhaft, da das Radikal nach dem Photolysepuls sofort vorliegt. Muss NCN erst durch eine bimolekulare Reaktion (wie bei der Verwendung von  $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{C}_2\text{N}_2$ ) gebildet werden, kann es zur Konkurrenz von Bildungsreaktion und untersuchter Reaktion kommen. Aufgrund der genannten Vorteile wurde in der vorliegenden Arbeit  $\text{NCN}_3$  als photolytischer Vorläufer für NCN gewählt. Da  $\text{NCN}_3$  nicht kommerziell erhältlich ist, musste es vor der Herstellung einer Reaktionsmischung synthetisiert werden.

Die Synthese wurde nach Milligan *et al.* [97] als heterogene Reaktion von sublimierendem Bromcyan ( $\text{BrCN}$ ) an festem Natriumazid ( $\text{NaN}_3$ ) durchgeführt. Die folgende

Vorgehensweise wurde durch Welz und Busch [12, 98] in unserer Arbeitsgruppe etabliert. Eine 25 cm lange Vigreux-Kolonne wurde mit zuvor zu feinem Pulver gemörsertem NaN<sub>3</sub> (99 %, Fluka) gefüllt; am oberen und unteren Ende wurde die NaN<sub>3</sub>-Säule mit Glaswolle abgeschlossen. Das obere Ende der Vigreux-Kolonne wurde über einen Dreiweghahn, der die Verbindung zur Vakuumlinie herstellt, und einen Übergang mit einem 2l-Rundkolben, der zuvor evakuiert worden und mit einem Young-Hahn verschlossen worden ist, verbunden. Das untere Ende der Vigreux-Kolonne wurde vorerst mit einer Kappe verschlossen und die Apparatur wurde zum Entfernen flüchtiger Verunreinigungen (v. a. des Natriumazids) mindestens zwei Stunden evakuiert (bei einem Druck von ca.  $5 \times 10^{-3}$  mbar). Dann wurden ca. 0,8 g BrCN (97 %, Fluka) in einen 50 ml-Rundkolben gegeben und nach Befüllen der Apparatur mit Helium wurde dieser mit dem unteren Ende der Vigreux-Kolonne verbunden. Die Apparatur wurde nun erneut evakuiert und dann durch Schließen des Dreiweghahns von der Vakuumlinie getrennt. Das BrCN sublimierte nun durch die NaN<sub>3</sub>-Säule und bildete gelbliches NCN<sub>3</sub>. Die Reaktionszeit betrug mindestens 16 Stunden. Nach dieser Zeit war das komplette BrCN sublimiert und eine deutlich gelbliche Verfärbung der NaN<sub>3</sub>-Säule zu erkennen. Dann wurde die Verbindung zum 2l-Rundkolben geöffnet und das gasförmige NCN<sub>3</sub> konnte darin aufgefangen werden.

Diese Art der Synthese ist vorteilhaft, da NCN<sub>3</sub> gasförmig erhalten wird. Als Flüssigkeit oder Feststoff ist es unter thermischer, mechanischer und elektrischer Einwirkung explosiv [99]. Aus diesem Grund wurde auf eine weitere Aufreinigung des Produkts verzichtet. In vorangegangenen Arbeiten [12, 98] wurde gezeigt, dass die oben beschriebene Synthese sehr reines NCN<sub>3</sub> liefert; ein Massenspektrum ist in Ref. [12] gezeigt. Die Verunreinigungen stammen von nicht umgesetztem BrCN und sind kleiner als 5 % [98]. Die Verunreinigungen hatten keinen Einfluss auf die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente (siehe Abschn. 5.2.4 und 5.3.2). Die mit dem synthetisierten NCN<sub>3</sub> hergestellten Gasmischungen waren über Tage stabil.

### 5.2.2 Erzeugung und Detektion von NCN

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Anregungswellenlänge von 329,01 nm verwendet, um das NCN-Radikal elektronisch anzuregen; bei dieser Wellenlänge wird der Übergang  ${}^3\Pi_g \leftarrow {}^3\Sigma_g^-$  angeregt. Dieser Übergang eignet sich besonders gut zum spektroskopischen Nachweis, da er sehr intensiv ist und eine geringe spektrale Breite aufweist [100]. Der  ${}^3\Sigma_g^-$ -Zustand entspricht dem elektronischen Grundzustand des NCN [96]. Da bei den LIF-Experimenten der vorliegenden Arbeit die Fluoreszenz aus dem elektronischen Grundzustand des NCN heraus angeregt wird, ist es von Interesse, wie dieser aus dem

photolytischen Vorläufer  $\text{NCN}_3$  bei der verwendeten Photolysewellenlänge von 248 nm erzeugt werden kann.

Zur Photochemie von  $\text{NCN}_3$  sind zwei umfassende Arbeiten in der Literatur zu finden [101, 102]. Im Folgenden soll nur auf die in der vorliegenden Arbeit wichtigen Aspekte eingegangen werden. Nach UV-Photolyse von  $\text{NCN}_3$  wurden in den Ref. [101, 102] sowohl  $\text{NCN} + \text{N}_2$  als auch  $\text{CN} + \text{N}_3$  als Reaktionsprodukte identifiziert. Die Dissoziation in  $\text{CN}$  und  $\text{N}_3$  ist für die vorliegende Arbeit nicht von Bedeutung, da sie keinen Einfluss auf die gemessenen  $^3\text{NCN}$ -LIF-Intensitäts-Zeit-Profile hat. Ein Einfluss der Produkte  $\text{CN} + \text{N}_3$  ist nur in Form von möglichen Nebenreaktionen des  $\text{NCN}$ -Radikals denkbar und diese können ausgeschlossen werden (siehe Abschn. 5.2.4). Der Dissoziationskanal  $R_{5.10}$ , der zu  $\text{NCN}$  und  $\text{N}_2$  in den jeweiligen elektronischen Grundzuständen führt,



ist spin-verboten [101, 102]. Spin-erlaubte Dissoziationskanäle, die zu  $\text{NCN}$  führen, sind in  $R_{5.11}$  und  $R_{5.12}$  zu sehen [101, 102].



In Ref. [102] wurden aus den Dissoziationsenergien und Bildungsenthalpien der beteiligten Spezies sog. Schwellenwellenlängen  $\lambda_{\text{max}}$  ausgerechnet; bei Wellenlängen größer  $\lambda_{\text{max}}$  kann die Dissoziation nicht über den entsprechenden Kanal ablaufen. Für Reaktion  $R_{5.11}$  liegt die Schwellenlänge  $\lambda_{\text{max}}$  bei 189,9 nm. Da in der vorliegenden Arbeit bei 248 nm photolysiert wurde, kann diese Reaktion nicht ablaufen. Dies bedeutet gleichzeitig auch, dass  $^3\text{NCN}$  nicht direkt aus der Photolyse von  $\text{NCN}_3$  entstehen kann. Für  $R_{5.12}$  liegt  $\lambda_{\text{max}}$  mit 668,9 nm oberhalb der Photolysewellenlänge, so dass davon ausgegangen werden kann, dass  $^1\text{NCN}$  das primäre Dissoziationsprodukt ist. Dieses  $^1\text{NCN}$  ist metastabil bezüglich des elektronischen Grundzustands  $^3\text{NCN}$ : Kroto konnte die Umwandlung von  $^1\text{NCN}$  in  $^3\text{NCN}$  beobachten [103]. Diese Beobachtung kann auch das Intensitäts-Zeit-Profil zu frühen Reaktionszeiten (Abb. 5.4) erklären (siehe dazu auch die Diskussion in Abschn. 5.3.1).

### 5.2.3 Berechnung der NO<sub>2</sub>-Konzentration

Zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung (nach Gl. 5.8) muss die NO<sub>2</sub>-Konzentration bekannt sein. Bei der Berechnung dieser Konzentration muss berücksichtigt werden, dass NO<sub>2</sub> im Gleichgewicht mit seinem Dimeren N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> vorliegt. Die Einstellung des Gleichgewichts verläuft unter den in der vorliegenden Arbeit gegebenen Bedingungen in weniger als 1  $\mu$ s; dies kann aus den in Ref. [104] ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für die Rekombination (NO<sub>2</sub> + NO<sub>2</sub> → N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) und die Dissoziation (N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> → 2 NO<sub>2</sub>) abgeschätzt werden. Das Gleichgewicht kann somit bei den Experimenten der vorliegenden Arbeit immer als eingestellt betrachtet werden.

Das NO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Gleichgewicht muss zunächst bei der Herstellung der Gasmischung berücksichtigt werden: Der Partialdruck des eingefüllten Reaktionspartners setzt sich aus den Partialdrücken von NO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> zusammen. Da die Mischungsherstellung bei 293 K durchgeführt wurde, kann der NO<sub>2</sub>-Anteil in der Gasmischung aus der Gleichgewichtskonstante  $K_p$ ,

$$K_p = \frac{p(\text{NO}_2)^2}{p(\text{N}_2\text{O}_4)}, \quad (5.4)$$

bei 293 K berechnet werden. Zur Durchführung der Messungen wurde die Gasmischung in die Reaktionszelle eingeleitet, wo sich das Gleichgewicht an die dort herrschenden Bedingungen bezüglich Druck und Temperatur anpassen musste. Die Gleichgewichtskonstante bei 293 K wurde aus  $\Delta_R G^0 = -RT \ln K_p$  erhalten. Die Berechnung der Gleichgewichtskonstante in Abhängigkeit von der Temperatur  $K_p(T)$  erfolgte mittels der van't-Hoffschen Reaktionsisobare. Die benötigten thermodynamischen Daten wurden aus den JANAF-Tabellen [105] entnommen und im betrachteten Temperaturintervall als temperaturunabhängig angenommen:

	$\Delta_f G^0$ / kJ/mol [105]	$\Delta_f H^0$ / kJ/mol [105]
NO <sub>2</sub> , gasf.	51,258	33,095
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , gasf.	97,787	9,079

Die NO<sub>2</sub>-Konzentration kann auch aus Gleichgewichtskonstanten berechnet werden, die aus experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten erhalten wurden. Ob durch Heranziehen der unterschiedlichen Daten ein großer Unterschied in der berechneten NO<sub>2</sub>-

Konzentration bewirkt wird, wurde durch Verwendung zweier verschiedener Gleichgewichtskonstanten abgeschätzt:

$$\text{Aus Ref. [106]: } K_c(T) = 6,62 \times 10^{-30} \exp\left(\frac{7258 \text{ K}}{T}\right) \text{ cm}^3. \quad (5.5)$$

$$\text{Aus Ref. [107]: } K_c(T) = 5,90 \times 10^{-29} \exp\left(\frac{6643 \text{ K}}{T}\right) \text{ cm}^3. \quad (5.6)$$

Ref. [106] ist eine experimentelle, kinetische Untersuchung, wohingegen Ref. [107] eine evaluierte Datenbasis für kinetische und photochemische Daten ist. Wird Gl. 5.6 zur Berechnung von  $[\text{NO}_2]$  verwendet, ist die Abweichung  $\leq 8 \%$  in Bezug auf die aus thermodynamischen Daten berechnete  $\text{NO}_2$ -Konzentration. Verwendet man den empfohlenen Ausdruck aus dem NASA-Panel [107] ist die Abweichung noch geringer ( $\leq 5 \%$ ). Der Fehler in der Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung wird mit  $30 \%$  abgeschätzt (siehe Kap. 3.6), so dass es unerheblich ist, ob die Gleichgewichtskonstante zur Berechnung der  $\text{NO}_2$ -Konzentration aus kinetischen oder thermodynamischen Daten berechnet wurde. In der vorliegenden Arbeit wurde  $K_p(T)$  aus thermodynamischen Daten erhalten.

Durch das Vorliegen eines Gleichgewichts zwischen  $\text{NO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}_4$  und der – auf der Zeitskala der untersuchten Reaktion – instantanen Einstellung dieses Gleichgewichts ist die Bedingung pseudo-erster Ordnung ideal erfüllt: Sobald  $\text{NO}_2$  abreagiert, wird es neu gebildet, so dass die  $\text{NO}_2$ -Konzentration in der Tat konstant ist.

### 5.2.4 Experimentelle Details

Die Experimente zur Untersuchung der Kinetik der Reaktion  $\text{NCN} + \text{NO}_2$  wurden in einem Temperaturbereich von 255 bis 349 K und einem Druckbereich von 150 mbar bis 38 bar mit Helium als Badgas durchgeführt. Für Experimente im Parameterbereich  $255 \text{ K} \leq T \leq 293 \text{ K}$  und  $150 \text{ mbar} \leq p \leq 800 \text{ mbar}$  wurde die kühlbare Niederdruckzelle eingesetzt (siehe Kap. 3.4); für Experimente im Parameterbereich  $293 \text{ K} \leq T \leq 349 \text{ K}$  und  $2 \text{ bar} \leq p \leq 38 \text{ bar}$  kam die heizbare Hochdruckzelle (siehe Kap. 3.3) zum Einsatz. Der Temperaturbereich wurde nach unten dadurch eingegrenzt, dass – wahrscheinlich aufgrund des zu geringen Dampfdrucks des  $\text{NCN}_3$  – kein  $\text{NCN}$  unterhalb 255 K detektiert werden kann [12]. Nach oben wurde der Temperaturbereich dadurch eingegrenzt, dass oberhalb 349 K keine reproduzierbaren Ergebnisse erhalten werden konnten. Die kühlbare Niederdruckzelle besitzt eine Vorkühlung, die aus einer spiralförmigen Kapillare besteht und das Gasgemisch vor Eintritt in das Reaktionsvolumen temperiert. Der Umstand, dass diese Kapillare nicht wie die eigentliche Reaktionszelle aus Edelstahl son-

dern aus Kupfer besteht, führte dazu, dass die Vorkühlung für Experimente mit NO<sub>2</sub> nicht verwendet werden konnte. Wurde das Reaktionsgemisch durch die Vorkühlung geleitet, konnten keine reproduzierbaren Intensitäts-Zeit-Profile erhalten werden. Vermutlich reagiert ein Teil des NO<sub>2</sub> mit der Oberfläche der Kupferkapillare. Zur Vermeidung dieser Problematik wurden die Gasmischungen direkt in das Reaktionsvolumen geleitet, was zu einer größeren Differenz zwischen Ein- und Austrittstemperatur führte. Es wurde darauf geachtet, dass die Differenz immer  $\leq 10$  K war. Zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten wurden Experimente unter nahezu gleichen Bedingungen zusammengefasst. Aufgrund der relativ großen Temperaturdifferenz zwischen Ein- und Austritt des Reaktionsgemisches wurden die Experimente in Intervallen von 10 K gemittelt und der mittleren Temperatur zugeordnet; Ergebnisse der Experimente zwischen 255 und 264 K wurden also zusammengefasst zu den Geschwindigkeitskonstanten bei 260 K.

Als photolytischer Vorläufer für NCN wurde NCN<sub>3</sub> eingesetzt, das wie in Abschn. 5.2.1 beschrieben synthetisiert wurde. NCN<sub>3</sub> wurde durch Laserlicht mit einer Wellenlänge von 248 nm aus einem KrF-Excimerlaser (Lambda Physik, Compex 102) photolysiert. Die Detektion von NCN erfolgte resonant bei 329,01 nm; das hierzu benötigte Laserlicht kam von einem frequenzverdoppelten Farbstofflaser (Lambda Physik, ScanMate 2E, Farbstoff: DCM in Methanol), der optisch bei 308 nm von einem Excimerlaser (Lambda Physik, Compex 102; XeCl) gepumpt wurde. Zum Abtrennen unerwünschter Streustrahlung wurde das Fluoreszenzlicht durch einen Bandpassfilter (Laser Components, LC-330BP10-25,  $\lambda = 330 \pm 10$  nm FWHM) geleitet und danach mit einem Photomultiplier (Hamamatsu, R1166) detektiert.

Alle Experimente wurden unter Bedingungen pseudo-erster Ordnung durchgeführt, d. h.  $[\text{NO}_2] \gg [\text{NCN}]$ . Bei der Berechnung der NO<sub>2</sub>-Konzentration in der hergestellten Gasmischung bzw. in der Reaktionszelle ist zu beachten, dass NO<sub>2</sub> im Gleichgewicht mit N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> vorliegt. Auf die Berechnung der NO<sub>2</sub>-Konzentration wurde in Abschn. 5.2.3 eingegangen. Die Reinheit von NO<sub>2</sub> (Air Liquide, 98 %) wurde mit UV-/Vis-Spektroskopie überprüft.

Um abzuklären, ob Nebenreaktionen (beispielsweise NCN mit sich selbst oder mit NCN<sub>3</sub> oder BrCN) oder Diffusion einen Einfluss haben, wurden Experimente unter ansonsten gleichen Bedingungen mit Mischungen durchgeführt, die nur NCN<sub>3</sub> in Helium enthielten. Das Abklingen der NCN-Fluoreszenz über die Beobachtungsdauer war in diesen Fällen vernachlässigbar gegenüber den Experimenten mit dem Reaktionspartner NO<sub>2</sub>, so dass störende Einflüsse aus Nebenreaktionen oder Diffusionsprozessen ausgeschlossen werden können.

## 5.3 Ergebnisse und Diskussion

### 5.3.1 Auswertung

In Abb. 5.2 und 5.3 sind charakteristische Beispiele für die experimentell erhaltenen NCN-LIF-Intensitäts-Zeit-Profile bei verschiedenen Bedingungen gezeigt. Wie in Kap. 3.1 ge-

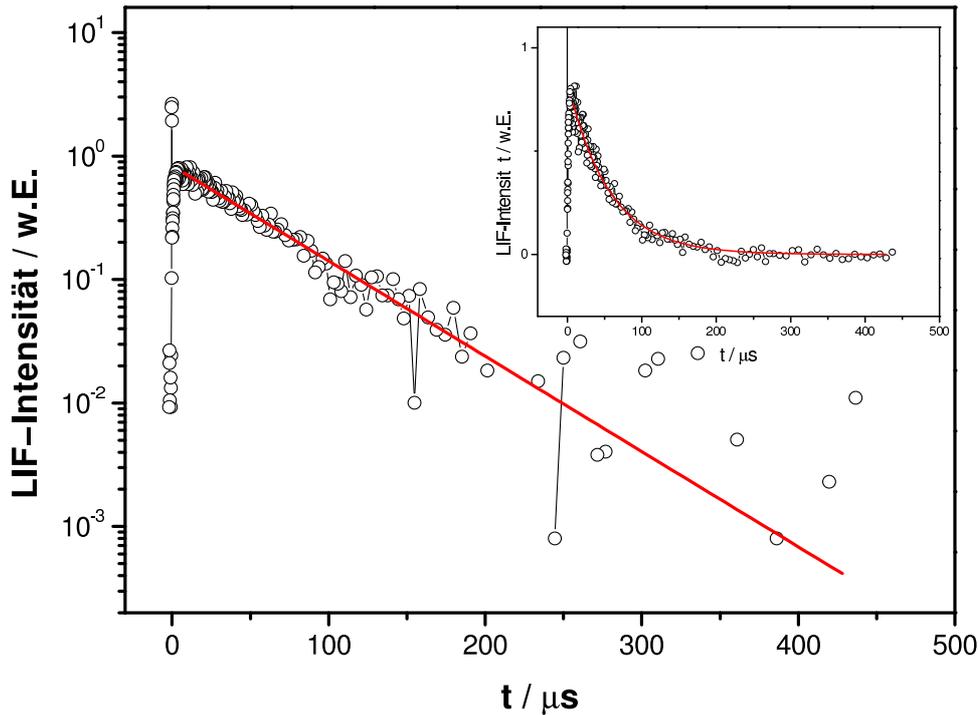


Abbildung 5.2: Experimentelles NCN-LIF-Intensitäts-Zeit-Profil bei 264 K und 300 mbar. Große Abbildung: logarithmische Auftragung der LIF-Intensität; kleine Abbildung: lineare Auftragung der LIF-Intensität. Die durchgezogene Linie zeigt die beste Anpassung nach Gl. 5.7.

zeigt wurde, ist die LIF-Intensität proportional zur Konzentration des detektierten Radikals. Alle Experimente wurden unter Bedingungen pseudo-erster Ordnung durchgeführt und es wurde die Abnahme der Eduktkonzentration verfolgt, somit wird zur Ermittlung der entsprechenden Geschwindigkeitskonstante die Anfangskonzentration nicht benötigt. Die Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung  $k_{\text{pseudo}}^{\text{obs}}$  konnte deshalb direkt aus den Intensitäts-Zeit-Profilen ermittelt werden. Dazu wurde folgende Gleichung an die Profile angepasst:

$$I = I_0 \cdot \exp(-k_{\text{pseudo}}^{\text{obs}} t). \quad (5.7)$$

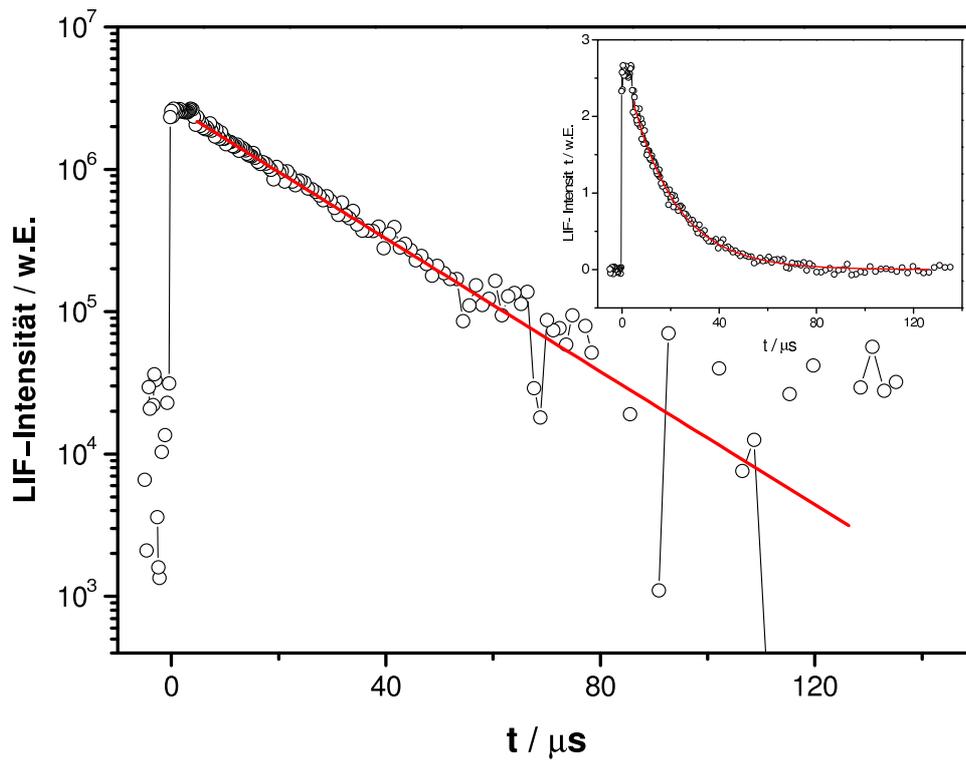


Abbildung 5.3: Experimentelles NCN-LIF-Intensitäts-Zeit-Profil bei 348 K und 17,4 bar. Große Abbildung: logarithmische Auftragung der LIF-Intensität; kleine Abbildung: lineare Auftragung der LIF-Intensität. Die durchgezogene Linie zeigt die beste Anpassung nach Gl. 5.7.

Um die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung für die Reaktion  $\text{NCN} + \text{NO}_2$  zu erhalten, muss  $k_{\text{pseudo}}^{\text{obs}}$  durch die  $\text{NO}_2$ -Konzentration geteilt werden:

$$k_{\text{obs}}(T, p) = \frac{k_{\text{pseudo}}^{\text{obs}}(T, p)}{[\text{NO}_2]}. \quad (5.8)$$

In Abb. 5.4 ist ein Ausschnitt des Signals aus Abb. 5.2 bei frühen Reaktionszeiten gezeigt. Man sieht hier deutlich, dass das Intensitäts-Zeit-Profil anfänglich kein monoexponentielles Verhalten – wie für eine Reaktion pseudo-erster Ordnung erwartet – aufweist. Bevor die LIF-Intensität bzw. die Konzentration des NCN-Radikals abnimmt, nimmt diese Konzentration zunächst sogar noch zu. Der Grund für dieses Verhalten ist vermutlich in der Photochemie des  $\text{NCN}_3$  zu finden: durch die Photolyse von  $\text{NCN}_3$  bei 248 nm wird zunächst  $^1\text{NCN}$  erzeugt, das dann in den elektronischen Grundzustand  $^3\text{NCN}$  relaxiert, von dem aus die Anregung bei 329,01 nm erfolgt. Zu einer ausführlicheren Erläuterung der Photochemie von  $\text{NCN}_3$  siehe Abschn. 5.2.2. Praktisch wurde die geschilderte Proble-

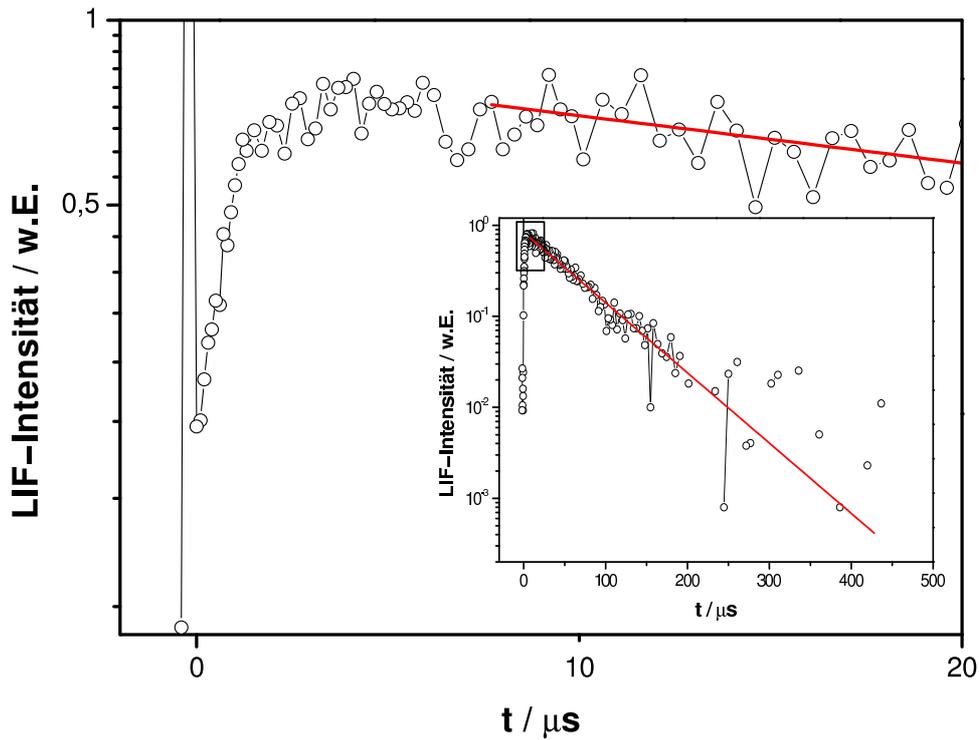


Abbildung 5.4: Ausschnitt bei frühen Reaktionszeiten aus dem experimentellen Intensitäts-Zeit-Profil in Abb. 5.2.

matik so gelöst, dass zur Anpassung nach Gl. 5.7 nur der monoexponentielle Teil des Profils verwendet wurde. Diese Vorgehensweise ist gerechtfertigt, da die auf diese Weise ermittelten Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung keine Abhängigkeit von der  $\text{NO}_2$ -Konzentration zeigen, so dass es keine Hinweise darauf gibt, dass die Relaxation von  $\text{NCN}$  in Konkurrenz zur beobachteten Reaktion tritt. Durch die Nichtberücksichtigung der LIF-Intensität zu frühen Reaktionszeiten kann auch eine Beeinflussung der Geschwindigkeitskonstanten durch Reaktionen von  $^1\text{NCN}$  ausgeschlossen werden.

In Ref. [91] wurde ebenfalls  $\text{NCN}_3$  als Vorläufer verwendet, interessanterweise wird aber nicht von einer Abweichung vom monoexponentiellen Verhalten der Intensitäts-Zeit-Profile berichtet.

### 5.3.2 Ergebnisse

In Abb. 5.5 sind die experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{obs}}(T, p)$  in Abhängigkeit vom Druck für verschiedene Temperaturen gezeigt. Experimente bei nahezu identischen Bedingungen bezüglich Druck und Temperatur wurden zur Darstellung in Abb. 5.5 gemittelt. Alle experimentellen Ergebnisse mit den jeweiligen Bedingungen sind

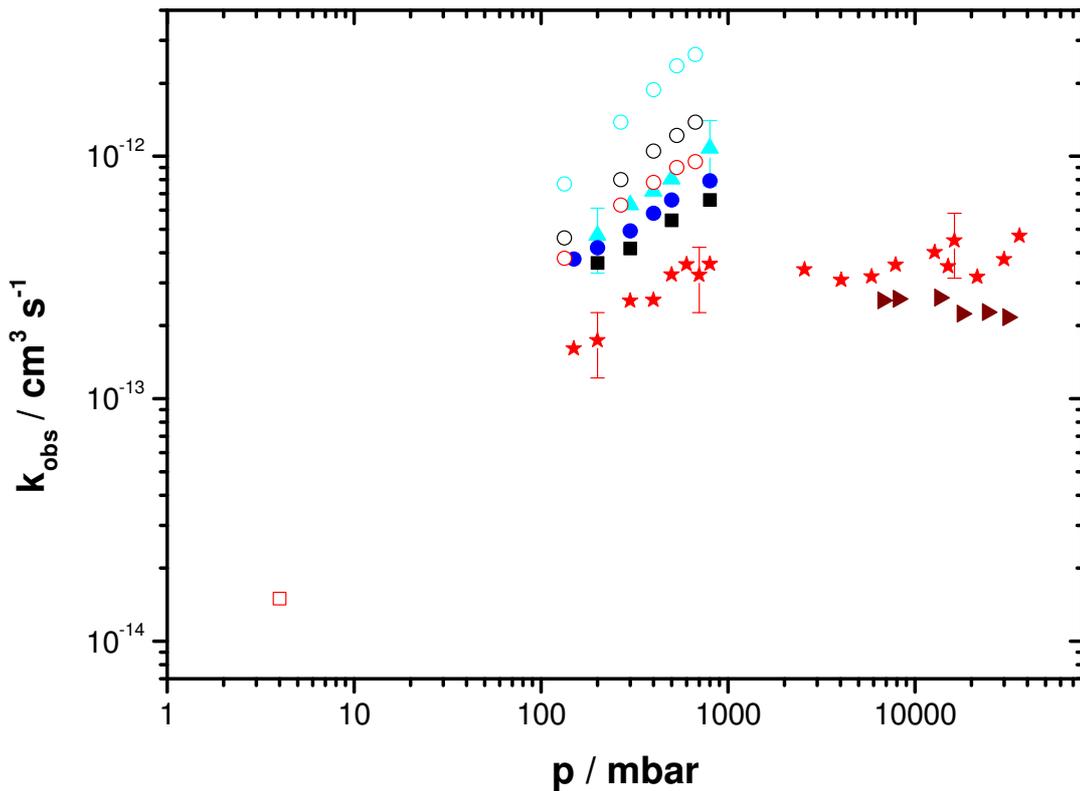


Abbildung 5.5: Experimentelle Ergebnisse für  $k_{\text{obs}}(T, p)$ . Ausgefüllte Symbole: diese Arbeit (Dreiecke, cyan: 260 K; Kreise, blau: 270 K; Quadrate, schwarz: 280 K; Sterne, rot: 293 K; gekippte Dreiecke, braun: 340 K). Die Fehlerbalken (30 %) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nur vereinzelt eingezeichnet. Offene Kreise: Yang *et al.* [91] (cyan: 260 K; schwarz: 283 K; rot: 296 K). Offenes Rechteck: Baren und Hershberger [89] (rot: 298 K, Abschätzung der Obergrenze).

im Anhang in Tab. 7.1 (für Experimente bei  $p < 1$  bar) und 7.2 (für Experimente bei  $p > 1$  bar) zu finden. Bei den Experimenten, die unterhalb 1 bar durchgeführt wurden, konnte bei gleichen Bedingungen die NO<sub>2</sub>-Konzentration variiert werden, dabei zeigte sich eine lineare Abhängigkeit der pseudo-Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{pseudo}}^{\text{obs}}$  von der NO<sub>2</sub>-Konzentration.

Die Tatsache, dass bei der Photolyse von NCN<sub>3</sub> primär <sup>1</sup>NCN entsteht, hat – wie in Abschn. 5.3.1 schon diskutiert – keinen Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{obs}}(T, p)$ . An dieser Stelle soll nun auf einen möglichen Einfluss der Photolyse von NO<sub>2</sub> zu NO eingegangen werden. In Ref. [12] wurde gezeigt, dass NCN<sub>3</sub> auch bei einer Photolysewellenlänge von 248 nm als Vorläufer für NCN verwendet werden kann. In der vorliegenden Arbeit wurde ebenfalls diese Photolysewellenlänge gewählt, da der Absorptionskoeffizient

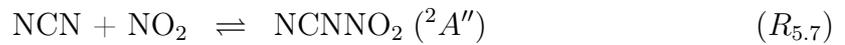
von  $\text{NO}_2$  bei 248 nm ( $\sigma_{248 \text{ nm}}(\text{NO}_2) \approx 0,4 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ ) eine Größenordnung kleiner ist als bei 193 nm [108]. Mit diesem Absorptionskoeffizient und der Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion  $\text{NCN} + \text{NO}$  aus Ref. [12] kann der Fehler von  $k_{\text{obs}}(T, p)$  durch die Konkurrenzreaktion  $\text{NCN} + \text{NO}$  auf maximal 0,5 % abgeschätzt werden. Durch die Photolyse von  $\text{NO}_2$  bei 248 nm entsteht neben  $\text{NO}$  auch  $\text{O}(^3\text{P})$  [108]; mit der Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion  $\text{NCN} + \text{O}(^3\text{P})$  aus Ref. [109] kann der Fehler in  $k_{\text{obs}}(T, p)$  durch diese Konkurrenzreaktion auf maximal 5 % abgeschätzt werden. Aufgrund des Gleichgewichts  $2 \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$  liegt in der Reaktionsmischung auch immer  $\text{N}_2\text{O}_4$  vor, das allerdings deutlich reaktionsträger ist als  $\text{NO}_2$ . Durch Photolyse wird  $\text{N}_2\text{O}_4$  nach Ref. [107] zu  $\text{NO}_2$  photolysiert. Aufgrund der schnellen Einstellung des Gleichgewichts ist dieser Prozess nicht von Bedeutung für die Experimente im Rahmen der vorliegenden Arbeit. Aus praktischer Sicht ist der Umstand, dass die ermittelte Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{obs}}(T, p)$  keine systematische Abhängigkeit von der Fluenz des Photolyselasers zeigt, ein überzeugendes Indiz dafür, dass die Photolyse des Reaktionspartners vernachlässigbar ist – ebenso können dadurch andere potentielle Nebenreaktionen von  $\text{NCN}$  ausgeschlossen werden.

In Abb. 5.5 ist eine positive Druck- und negative Temperaturabhängigkeit von  $k_{\text{obs}}(T, p)$  zu erkennen. Qualitativ ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Ref. [91], allerdings ist eine deutliche Abweichung in den Absolutwerten zu erkennen. Der Hochdruckgrenzwert scheint eine leicht negative Temperaturabhängigkeit zu zeigen. Die Abschätzung aus Ref. [89] gilt für deutlich niedrigere Drücke, so dass eine Aussage zur Güte der Übereinstimmung nicht einfach ist. Grundsätzlich ist aber eine Übereinstimmung zu den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit gegeben.

### 5.3.3 Kinetische Modellierung

Der Mechanismus, der in der vorliegenden Arbeit der kinetischen Modellierung der Reaktion  $\text{NCN} + \text{NO}_2$  zugrunde gelegt wurde, basiert auf den Informationen, die von Yang *et al.* [91] gegeben wurden. Demzufolge ist der Anteil der O-Abstraktion an der Gesamtreaktion unter den in der vorliegenden Arbeit herrschenden Bedingungen zu vernachlässigen. Die Vorwärtsdissoziation des  $\text{NCNNO}_2$ -Adduktes zu den Produkten  $\text{NCO} + \text{NNO}$  wird laut Ref. [91] durch den Übergangszustand bei 34,3 kJ/mol (siehe Abb. 5.1) bestimmt. Wie in Abb. 5.1 zu sehen und in der Einleitung dieses Kapitels bereits erläutert, kann das  $\text{NCNNO}_2$ -Addukt in zwei elektronischen Zuständen ( $^2A''$  und  $^2A'$ ) vorliegen. Bei einer schnellen Umwandlung zwischen den beiden elektronischen Zuständen müsste die Zustandsdichte des  $\text{NCNNO}_2$  im  $^2A''$ -Zustand korrigiert werden. Verläuft der Über-

gang zwischen den beiden elektronischen Zuständen langsam, könnte dieser Schritt der geschwindigkeitsbestimmende werden. In Ref. [91] werden allerdings keine weiteren Informationen zu diesem elektronischen Übergang des NCNNO<sub>2</sub>-Adduktes (vom <sup>2</sup>A'- in den <sup>2</sup>A'-Zustand) gegeben. In der vorliegenden Arbeit war das Ziel der kinetischen Modellierung die Beschreibung der erhaltenen experimentellen Geschwindigkeitskonstanten mit einem möglichst einfachen Mechanismus. Aus diesem Grund wurde das Addukt mit der größten Stabilisierungsenergie (dies ist das Addukt im <sup>2</sup>A''-Zustand) und der Übergangszustand mit der größten Schwellenenergie berücksichtigt. Somit ergibt sich der folgende Mechanismus:



Es handelt sich hierbei um eine komplexbildende bimolekulare Reaktion, so dass zur Mastergleichungsanalyse der Formalismus aus Abschn. 4.3.3.4 verwendet wurde. Die thermische Lebensdauer des NCNNO<sub>2</sub> (<sup>2</sup>A'')-Adduktes ist mit  $\approx 1$  s bei 340 K und 800 mbar unter den gegebenen experimentellen Bedingungen deutlich größer als die experimentelle Beobachtungsdauer; dies bedeutet, dass sich das System im zwischenzeitlichen quasistationären Regime (siehe Abschn. 4.3.3.4) befindet und somit die zeitunabhängige Mastergleichung gelöst werden kann. Es wurde eine untere absorbierende Barriere [19] 12 kJ/mol über der Nullpunktsenergie von NCNNO<sub>2</sub> eingeführt.

Zur Berechnung der Lennard-Jones-Stoßhäufigkeit  $\omega$  zwischen NCNNO<sub>2</sub> und He wie in Abschn. 4.3.2 beschrieben, wurden folgende Lennard-Jones-Parameter verwendet:  $\epsilon/k_B(\text{He}) = 10,2$  K,  $\sigma(\text{He}) = 2,58$  Å (beide Werte aus Ref. [42]);  $\epsilon/k_B(\text{NCNNO}_2) = 304$  K,  $\sigma(\text{NCNNO}_2) = 4,44$  Å (beide Werte aus Ref. [91]). Zur Beschreibung der Stoßübergangswahrscheinlichkeit  $P(E', E)$  wurde das in Kap. 4.3.2 beschriebene stepladder-Modell mit detailliertem Gleichgewicht verwendet. Damit die experimentellen Ergebnisse gut reproduziert werden konnten, wurde für den Parameter  $\Delta E_{\text{SL}} = \langle \Delta E \rangle_d$  ein Wert von 200 cm<sup>-1</sup> gewählt.

Die spezifischen Geschwindigkeitskonstanten wurden mit Gl. 4.5 berechnet. Bei Reaktion  $R_{5.7}$  handelt es sich um einen barrierelosen Prozess, so dass die Summe der Zustände in diesem Fall mit s-SACM (siehe Abschn. 4.2.2) erhalten wurde. NCNNO<sub>2</sub> wurde dabei als dreiatomiges Molekül angenähert. Zur Beschreibung der elektronischen Zustandssummen wurden die Entartungsfaktoren der elektronischen Grundzustände verwendet:  $g_{\text{el}}(\text{NCN}) = 3$ ,  $g_{\text{el}}(\text{NCNNO}_2) = 2$  und  $g_{\text{el}}(\text{NO}_2) = 2$ . NO<sub>2</sub> besitzt im sichtbaren Bereich

ein Absorptionsmaximum bei ungefähr 400 nm, dies bedeutet, dass der entsprechende elektronisch angeregte Zustand ungefähr 300 kJ/mol über dem elektronischen Grundzustand liegt. Somit kann zur Berechnung der elektronischen Zustandssumme in guter Näherung lediglich der Grundzustand berücksichtigt werden. Das Verhältnis  $\alpha/\beta$  diente als Fitparameter und wurde so gewählt, dass die experimentellen Ergebnisse bei 293 K gut reproduziert werden konnten; dazu wurde der Hochdruckgrenzwert  $k_{\infty,R_{5.7}}(T)$  bei 293 K mit der kanonischen Variante von s-SACM berechnet. Auf diese Weise wurde für  $\alpha/\beta$  ein Wert von 0,242 ermittelt, der auch zur Berechnung der spezifischen Geschwindigkeitskonstante für den Eingangskanal verwendet wurde.

Die Vorwärtsdissoziation  $R_{5.8}$  besitzt einen starren Übergangszustand, so dass die spezifische Geschwindigkeitskonstante mit RRKM (siehe Abschn. 4.2.1) berechnet werden konnte.

Die spezifischen Geschwindigkeitskonstanten wurden nicht  $J$ -aufgelöst berechnet, sondern für mittlere Werte von  $J$ .  $\langle J \rangle$  wurde für die gegebenen Temperaturen aus der mittleren Rotationsenergie von NCNNO<sub>2</sub> abgeschätzt;  $\langle J \rangle$  nahm dabei Werte von 57 bei 260 K bis 66 bei 340 K an.

Um die Ergebnisse aus der kinetischen Modellierung mit den experimentellen Ergebnissen vergleichen zu können, wurde  $k_{\text{obs}}(T, p)$  mit Gl. 4.48 berechnet. Der druckunabhängige Ausbeutefaktor  $\frac{k_2+k_{\text{stab}}}{k_{-1}+k_2+k_{\text{stab}}}$  bzw.  $\frac{D_2+S}{D_{-1}+D_2+S}$  in Gl. 4.48 wurde dabei aus den Mastergleichungsrechnungen erhalten und  $k_1$  entspricht  $k_{\infty,R_{5.7}}$ . Für 293 K wurde  $k_{\infty,R_{5.7}}$  wie oben erläutert durch Berechnung mit der kanonischen Variante von s-SACM erhalten, für  $T \neq 293$  K wurde  $k_{\infty,R_{5.7}}$  an die experimentellen Resultate angepasst (siehe dazu die Diskussion des Hochdruckgrenzwerts in Abschn. 5.3.4).

Die zur kinetischen Modellierung benötigten Moleküldaten – wie Schwingungsfrequenzen und Trägheitsmomente – für Reaktanten und Übergangszustände konnten nicht aus Ref. [91] entnommen werden, da dort nur die optimierten Geometrien abgebildet sind, aber keine Moleküldaten aus den quantenchemischen Rechnungen zur Verfügung gestellt werden. Die erforderlichen Parameter wurden deshalb quantenchemisch auf demselben Niveau wie in Ref. [91] (B3LYP/6-311+G(d) [67, 69, 93, 94]) mit dem Gaussian03-Programmpaket [110] berechnet. Die Schwellenenergien konnten aus Ref. [91] entnommen werden. Eine Zusammenfassung der verwendeten Daten findet sich in Tab. 7.3 im Anhang; in Tab. 7.4 sind die für die Mastergleichungsanalyse relevanten Parameter zusammengefasst.

### 5.3.4 Diskussion

In Abb. 5.6 sind die Ergebnisse der kinetischen Modellierung im Vergleich mit den experimentell ermittelten Werten für  $k_{\text{obs}}(T, p)$  gezeigt. Innerhalb des abgeschätzten Fehlers

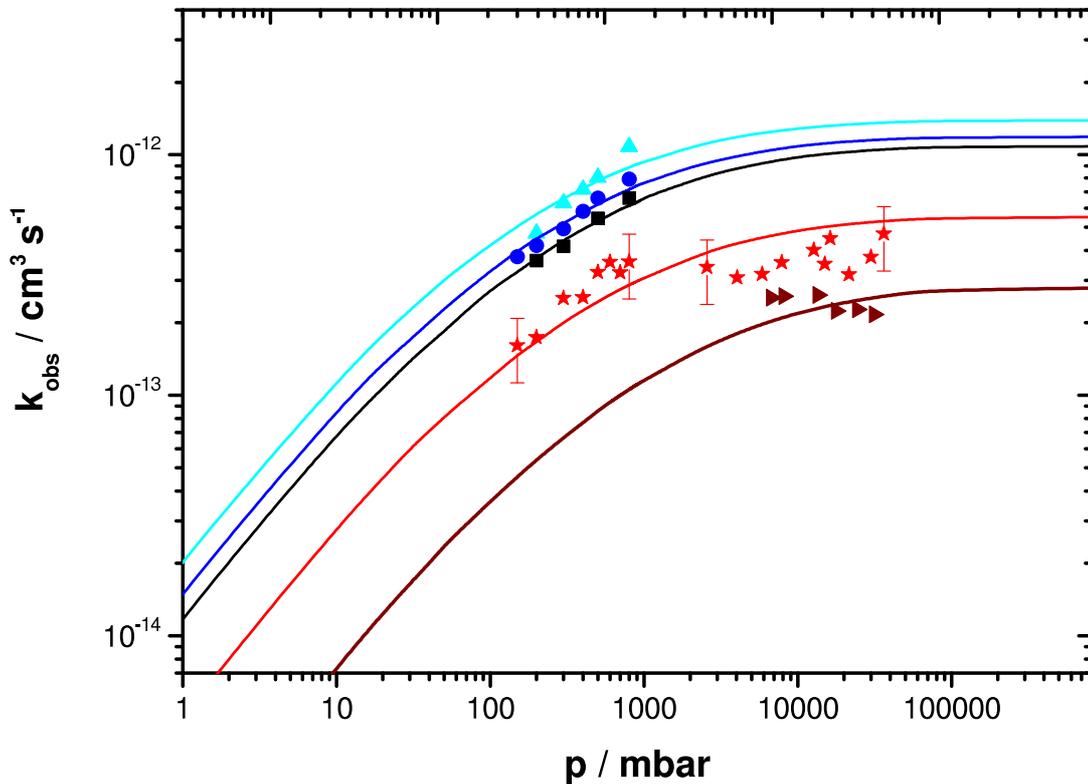


Abbildung 5.6: Vergleich der Ergebnisse für  $k_{\text{obs}}(T, p)$  aus den Experimenten (gefüllte Symbole) und aus der kinetischen Modellierung (durchgezogene Linien). Cyan: 260 K, blau: 270 K, schwarz: 280 K, rot: 293 K, braun: 340 K. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur exemplarisch einige Fehlerbalken (30 %) eingezeichnet. Für Erläuterungen siehe Text.

der experimentellen Ergebnisse von 30 % ist die Übereinstimmung zwischen Experiment und Modell sehr gut.

**Hochdruckgrenzwert** Befindet sich eine komplexbildende bimolekulare Reaktion im Hochdruckbereich, werden alle gebildeten Komplexe (im vorliegenden Fall NCNNO<sub>2</sub>) durch Stöße stabilisiert. Die beobachtete Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{obs}}$  entspricht dann nach Gl. 4.48 dem Hochdruckgrenzwert der Geschwindigkeitskonstante der Assoziationsreaktion (im vorliegenden Fall Reaktion  $R_{5.7}$ ). Wie in Abschn. 5.3.3 erläutert, wurde deshalb der Hochdruckgrenzwert der Geschwindigkeitskonstante für Reaktion  $R_{5.7}$ ,

$k_{\infty,R_{5.7}}$ , mit s-SACM berechnet, um die experimentellen Ergebnisse für  $k_{\text{obs}}$  bei 293 K im Hochdruckbereich beschreiben zu können. Das Verhältnis  $\alpha/\beta$  wurde dabei mit 0,242 so gewählt, dass die experimentellen Ergebnisse gut wiedergegeben wurden. Zur Anpassung von  $\alpha/\beta$  wurden die Experimente bei 293 K verwendet, da dies die einzige der untersuchten Temperaturen ist, für die sowohl Messungen über als auch unter 1 bar durchgeführt wurden.

Aus den Experimenten für Drücke über 1 bar kann eine leicht negative Temperaturabhängigkeit des Hochdruckgrenzwertes abgeleitet werden. Mit s-SACM unter Zugrundelegung eines Morse-Potentials berechnete Hochdruckgrenzwerte zeigen nahezu immer eine positive Temperaturabhängigkeit [38]. Auch für die Reaktion von NCN mit  $\text{NO}_2$  ist dies der Fall, so wird  $k_{\infty,R_{5.7}}(260 \text{ K}) = 4,5 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  und  $k_{\infty,R_{5.7}}(340 \text{ K}) = 7,1 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  erhalten. Aus diesem Grund wurde  $k_{\infty,R_{5.7}}$  für die übrigen Temperaturen, bei denen Experimente durchgeführt wurden, nicht mit s-SACM berechnet, sondern so gewählt, dass die Ergebnisse der kinetischen Modellierung mit den experimentellen Daten übereinstimmten. Die so ermittelten Werte für  $k_{\infty,R_{5.7}}$  sind in Tab. 5.1 zusammengefasst. Dazu ist anzumerken, dass für 340 K nur Messungen bei Drücken über 1 bar zur Verfügung standen, für die Temperaturen unterhalb Zimmertemperatur nur Messungen bei Drücken unter 1 bar. Obwohl  $k_{\infty,R_{5.7}}$  wie gerade erläutert an experimentelle Daten in unterschiedlichen Druckbereichen angepasst wurde, zeigen die erhaltenen Werte für 260, 270 und 280 K eine Temperaturabhängigkeit, die im Einklang mit der beobachteten Temperaturabhängigkeit der Experimente bei 293 und 340 K steht. Im Rahmen der Messgenauigkeit zeigt  $k_{\infty,R_{5.7}}$  Arrhenius-Verhalten, das mit folgender Gleichung beschrieben werden kann:

$$k_{\infty,R_{5.7}}(T) = 1,25 \times 10^{-15} \exp\left(\frac{1844 \text{ K}}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}. \quad (5.9)$$

Der für  $\alpha/\beta$  gewählte Wert von 0,242 ist kleiner als typischerweise für Assoziationsreaktionen erwartet ( $\approx 0,3 - 0,6$  [38]); dies deutet auf eine sehr reaktantenähnliche kritische Konfiguration hin. Auch der verhältnismäßig kleine Absolutwert des Hochdruckgrenzwerts spricht für einen reaktantenähnlichen und damit einigermaßen starren Charakter der kritischen Konfiguration. Durch quantenchemische Rechnungen mit der B3LYP-Methode konnte jedoch kein Übergangszustand gefunden werden – weder in Ref. [91] noch im Rahmen dieser Arbeit. Da die B3LYP-Methode die Energie von Übergangszuständen tendenziell unterschätzt, ist es durchaus möglich, dass mit einer anderen Methode ein Übergangszustand gefunden werden kann.

Tabelle 5.1: Zusammenfassung der Hochdruckgrenzwerte  $k_\infty(T)$  für NCN + NO<sub>2</sub>. Zur Bestimmung von  $k_\infty(T)$  siehe Text.

T / K	$k_{\infty,R_{5,7}}(T) / \text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$
260	$1,4 \times 10^{-12}$
270	$1,2 \times 10^{-12}$
280	$1,1 \times 10^{-12}$
293	$5,6 \times 10^{-13}$
340	$2,9 \times 10^{-13}$

**Niederdruckgrenzwert** Bei einer komplexbildenden bimolekularen Reaktion – wie es die Reaktion NCN + NO<sub>2</sub> ist – weist die doppelt-logarithmische Auftragung der Geschwindigkeitskonstante gegen die Badgaskonzentration einen s-förmigen Verlauf auf. Diese Art von fall-off-Kurven können in drei Bereiche eingeteilt werden: bei niedrigen Drücken ein druckunabhängiger Bereich mit der Niederdruckgeschwindigkeitskonstante  $k_0(T)$ , bei mittleren Drücken ein druckabhängiger Bereich und ein weiterer druckunabhängiger Bereich bei hohen Drücken mit der Hochdruckgeschwindigkeitskonstante  $k_\infty(T)$ . Bei der Reaktion NCN + NO<sub>2</sub> ist  $k_0(T)$  die Geschwindigkeitskonstante für die formal direkte Reaktion NCN + NO<sub>2</sub> → NCO + NNO. Wie in Abb. 5.6 zu erkennen, kann in den experimentellen Ergebnissen kein Abknicken der fall-off-Kurve bei niedrigen Drücken beobachtet werden. Dies bedeutet, dass die Reaktion NCN + NO<sub>2</sub> im untersuchten Parameterbereich durch die Assoziationsreaktion  $R_{5,7}$  bestimmt wird.

Auf experimenteller Seite war es nicht möglich, den Druckbereich zu kleineren Drücken auszuweiten, da die Reaktion dort zu langsam verläuft. Prinzipiell kann die Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung vergrößert werden, indem die NO<sub>2</sub>-Konzentration erhöht wird. Damit eine auf der experimentellen Zeitskala beobachtbare Abnahme der NCN-LIF-Intensität zu beobachten wäre, müsste die NO<sub>2</sub>-Konzentration aber so hoch gewählt werden, dass die NCN-Fluoreszenz vollständig gequenchet würde. Zudem wurde in Ref. [12] beobachtet, dass die Diffusion des NCN-Radikals aus dem Detektionsvolumen bei Drücken um 10 mbar einen bemerkbaren Einfluss auf die Abnahme der NCN-LIF-Intensität hat.

Auch die berechneten fall-off-Kurven zeigen bis 10 mbar keinen s-förmigen Verlauf. Für 340 K wurde die Mastergleichung bis zu einer Badgaskonzentration von  $2,1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  bzw. Drücken von  $10^{-6}$  mbar gelöst (siehe Abb. 5.9); bei einer Badgaskonzentration von

$2,1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  bzw. einem Druck von ca.  $10^{-5}$  mbar ist ein Abknicken der fall-off-Kurve zu erkennen. Diese Tatsache zeigt, dass das verwendete Modell die komplexbildende bimolekulare Reaktion  $\text{NCN} + \text{NO}_2$  auch bei niedrigen Drücken qualitativ richtig beschreibt; die erhaltenen Werte sollten aber nicht überinterpretiert werden, so dass aus den Absolutwerten keine weiteren Schlüsse gezogen werden.

Für den in der vorliegenden Arbeit interessanten Druckbereich wird die Kinetik der Reaktion  $\text{NCN} + \text{NO}_2$  durch den Assoziationsschritt dominiert und die Reaktion kann als einfache Rekombinationsreaktion betrachtet werden. Dies hat zur Folge, dass auch eine Troe-Parametrisierung, die streng genommen nur für diese Art Reaktionen gilt, durchgeführt werden kann (siehe Abschn. 5.3.6).

**Druckabhängiger Bereich** Der druckabhängige Bereich der fall-off-Kurven kann mit den Mastergleichungsrechnungen unter Verwendung von  $200 \text{ cm}^{-1}$  für die im Mittel pro Abwärtsstoß übertragene Energie  $\langle \Delta E \rangle_d$  gut beschrieben werden. Für Helium, das als Badgas verwendet wurde, liegt dieser Wert für  $\langle \Delta E \rangle_d$  im üblichen Bereich [111]. In Ref. [91] wird das verwendete Modell zur Beschreibung der Stoßübergangswahrscheinlichkeit nicht genannt, aber das Moment  $\langle \Delta E \rangle_d$  ist eine Größe, über die sich auch verschiedene Modelle vergleichen lassen (siehe Kap. 4.3.2); Yang *et al.* verwendeten mit  $\langle \Delta E \rangle_d = 150 \text{ cm}^{-1}$  [91] für Helium als Badgas nur einen wenig kleineren Wert als in der vorliegenden Arbeit.

Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie ist wie in Abb. 5.6 zu sehen für 270, 280 und 293 K sehr gut, lediglich für 260 K ist die im Experiment gefundene Druckabhängigkeit scheinbar stärker als in den Ergebnissen der Mastergleichungsrechnung für diese Temperatur, trotzdem ist die Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen befriedigend. Der Eindruck der stärkeren Druckabhängigkeit kommt dadurch zustande, dass die experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für 200 und 800 mbar nach unten bzw. oben abweichen. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden durch Mittelung von Experimenten bei nahezu gleichen experimentellen Bedingungen erhalten; für 260 K aus Experimenten bei Temperaturen zwischen 255 und 264 K (siehe Abschn. 5.2.4). Zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante bei 200 mbar standen nur Experimente bei  $261 \text{ K} \leq T \leq 263 \text{ K}$  zur Verfügung; da die Reaktion eine negative Temperaturabhängigkeit aufweist, könnte die leichte Abweichung nach unten darin begründet sein. Die Geschwindigkeitskonstante bei 800 mbar liegt auch bei den anderen untersuchten Temperaturen etwas über den Ergebnissen der Mastergleichungsrechnung, bei 260 K ist dies lediglich etwas ausgeprägter.

### 5.3.5 Vergleich mit der Literatur

In Abb. 5.7 sind die Ergebnisse für 293 K aus der vorliegenden Arbeit mit den Ergebnissen aus Referenz [91] für 296 K und der Abschätzung der Obergrenze für die Geschwindigkeitskonstante bei 298 K aus Ref. [89] gezeigt. Es fällt auf, dass die Geschwindigkeitskonstanten von Yang *et al.* [91] ungefähr um einen Faktor drei höher sind als die in der vorliegenden Arbeit ermittelten. Bei den Experimenten in Ref. [91] wurde NCN durch Photolyse von NCN<sub>3</sub> bei 193 nm erzeugt, wohingegen in der vorliegenden Arbeit 248 nm als Photolysewellenlänge gewählt wurde. Wie in Abschn. 5.3.2 erläutert, kann die Photolyse von NO<sub>2</sub> zu NO und O zu einem Fehler in  $k_{\text{obs}}$  führen. Bei 248 nm ist der Absorptionsquerschnitt von NO<sub>2</sub> eine Größenordnung kleiner als bei 193 nm, so dass die Möglichkeit eines Einflusses der Konkurrenzreaktionen NCN + NO und NCN + O auf  $k_{\text{obs}}$  bei den Experimenten in Ref. [91] größer ist als in der vorliegenden Arbeit. Zu-

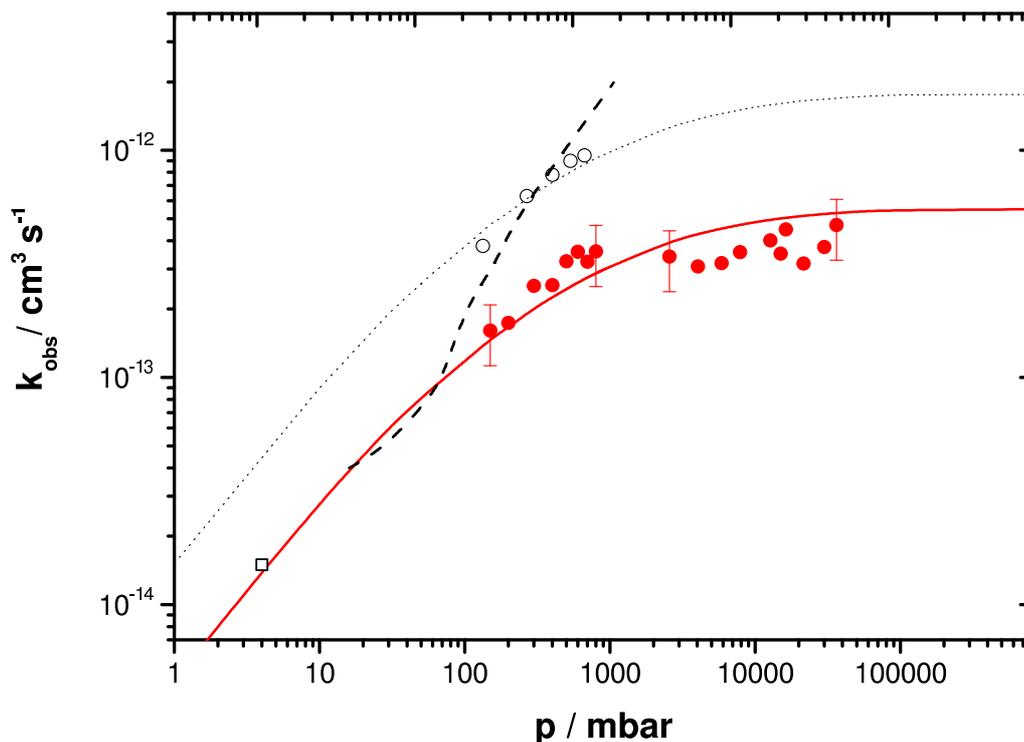


Abbildung 5.7: Druckabhängigkeit von  $k_{\text{obs}}$  bei 293 K (diese Arbeit) bzw. 296 K [91] bzw. 298 K [89]. Symbole: Experimentelle Daten (gefüllte Kreise: diese Arbeit; offene Kreise: Yang *et al.* [91]; offenes Quadrat: Baren und Hershberger [89]). Linien: Kinetische Modellierung (durchgezogen: diese Arbeit; gestrichelt: Yang *et al.* [91]; gepunktet: Kinetische Modellierung aus dieser Arbeit mit 3,2 multipliziert).

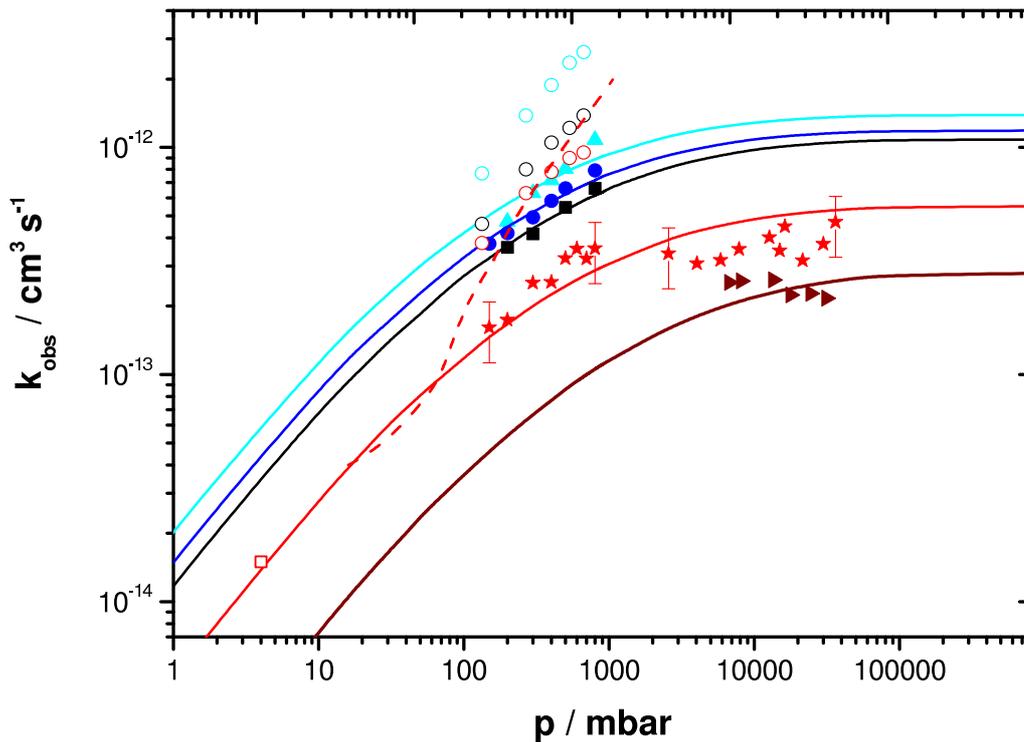


Abbildung 5.8: Zusammenfassung der Ergebnisse für  $k_{\text{obs}}(T, p)$  von  $\text{NCN} + \text{NO}_2$ . Symbole: Experimentelle Ergebnisse. Ausgefüllte Symbole: diese Arbeit (Dreiecke, cyan: 260 K; Kreise, blau: 270 K; Quadrate, schwarz: 280 K; Sterne, rot: 293 K; gekippte Dreiecke, braun: 340 K). Die Fehlerbalken (30 %) sind aus Übersichtsgründen nur vereinzelt eingezeichnet. Offene Kreise: Yang *et al.* [91] (cyan: 260 K; schwarz: 283 K; rot: 296 K). Offenes Rechteck: Baren und Hershberger [89] (rot: 298 K, Abschätzung der Obergrenze). Linien: Kinetische Modellierung (durchgezogen: diese Arbeit; die jeweiligen Farben entsprechen denselben Temperaturen wie bei den ausgefüllten Symbolen; gestrichelt: Yang *et al.* [91] (296 K)).

dem führt die Photolyse bei 248 nm zu  $\text{O}(^3\text{P})$ , während bei einer Photolysewellenlänge von 193 nm hauptsächlich  $\text{O}(^1\text{D})$  gebildet wird [108]. Es existieren keine kinetischen Daten zur Reaktion von  $\text{O}(^1\text{D})$  mit  $\text{NCN}$ , allerdings ist anzunehmen, dass das elektronisch angeregte  $\text{O}(^1\text{D})$  schneller mit  $\text{NCN}$  reagiert als  $\text{O}(^3\text{P})$ . Die Autoren von Ref. [91] schätzen zwar ab, dass sich die Photofragmente  $\text{NO}$  und  $\text{O}$  schnell aus dem Detektionsvolumen bewegen und so keinen Einfluss auf die gemessene Reaktion haben, allerdings ist nichts darüber berichtet, ob eine Änderung der Fluenz des Photolyselasers zu einer systematischen Veränderung in  $k_{\text{obs}}$  führt. Zudem ist nicht erwähnt, in welcher Weise das  $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ -Gleichgewicht bei der Berechnung von  $[\text{NO}_2]$  berücksichtigt wurde.

Auch die Ergebnisse der Modellierung aus Ref. [91] liegen deutlich über den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit. Beim Vergleich der experimentellen und theoretischen Ergebnisse aus Ref. [91] fällt auf, dass die Mastergleichungsrechnungen die experimentellen Daten bei niedrigen Drücken unter- und bei hohen Drücken überschätzen, so dass die Druckabhängigkeit der Modellierung deutlich zu stark ausgeprägt ist. Die in Abb. 5.7 gezeigte Linie zur Darstellung der Ergebnisse der Mastergleichungsrechnungen aus Ref. [91] ist mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, denn in der Veröffentlichung ist kein mathematischer Ausdruck zur Beschreibung dieser Kurve gegeben. Die berechnete Geschwindigkeitskonstante ist lediglich in einer Abbildung gezeigt, woraus die Kurve abgelesen wurde. Die Ableseunsicherheit dabei ist allerdings nicht so groß, dass sich die Druckabhängigkeit signifikant ändern würde, d. h. dass der Knick, der bei niedrigen Drücken zu erkennen ist, kein Artefakt des Ablesens ist.

Yang *et al.* erhielten die Geschwindigkeitskonstante für die barrierelose Addition  $R_{5.7}$  aus VTST-Rechnungen. Wie in Kap. 4.2.2 beschrieben, wird bei VTST-Rechnungen der Übergangszustand an der Stelle der Reaktionskoordinate lokalisiert, an der die Summe der Zustände  $W(E, J)$  minimal ist. Dazu muss das Potential entlang der Reaktionskoordinate genau bekannt sein; dies ist meist nicht der Fall, so dass – wie in Ref. [91] – ein Morse-Potential zur Beschreibung verwendet wird. Bei der in der vorliegenden Arbeit verwendeten s-SACM-Methode (siehe Kap. 4.2.2) wird ebenfalls ein Morse-Potential zugrunde gelegt, um das Potential entlang der Reaktionskoordinate anzunähern, allerdings kann das Verhältnis  $\alpha/\beta$  als anpassbarer Parameter verwendet werden. Wird  $\alpha/\beta$  durch Anpassung an experimentelle Daten bestimmt, kann dadurch eine unzulängliche Beschreibung des Potentials in gewissen Grenzen kompensiert werden. In der vorliegenden Arbeit konnten die experimentellen Daten bei 293 K bei hohen Drücken zur Anpassung von  $\alpha/\beta$  verwendet werden, so dass eine bessere Beschreibung der Druckabhängigkeit von  $k_{\text{obs}}$  möglich war als in Ref. [91]. Wird das Ergebnis der Mastergleichungsrechnung der vorliegenden Arbeit mit 3,2 multipliziert, wird die gepunktete Linie in Abb. 5.7 erhalten (diese Multiplikation entspricht aufgrund der doppelt-logarithmischen Auftragung einer vertikalen Verschiebung). Diese gepunktete Linie beschreibt die Druckabhängigkeit der experimentellen Daten für  $k_{\text{obs}}$  von Yang *et al.* besser als die gestrichelte Linie. Ähnliches gilt für die von Yang *et al.* bei 260 und 283 K experimentell ermittelten Druckabhängigkeiten: in diesen Fällen müssen die Ergebnisse der Mastergleichungsrechnungen der vorliegenden Arbeit mit 2 bzw. 2,3 multipliziert werden. Die fall-off-Kurve einer komplexbildenden bimolekularen Reaktion wird im druckabhängigen Bereich weitestgehend durch die Druckabhängigkeit der Assoziationsreaktion (in diesem Fall ist dies NCN +

$\text{NO}_2 \longrightarrow \text{NCNNO}_2$ ) bestimmt. Da die kinetische Modellierung der vorliegenden Arbeit die Druckabhängigkeit der experimentellen Geschwindigkeitskonstanten sowohl aus Ref. [91] als auch aus der vorliegenden Arbeit besser wiedergibt als die Modellierung aus Ref. [91], kann angenommen werden, dass die Beschreibung der Reaktion  $R_{5.7}$  durch s-SACM mit  $\alpha/\beta = 0,242$  die bessere Alternative im Vergleich zur Berechnung mit VTST mit dem Morse-Potential aus Ref. [91] ist. Analoges wurde zuvor schon für die Reaktion  $\text{NCN} + \text{NO}$  festgestellt [12, 90].

Die gute Übereinstimmung in der Druckabhängigkeit von  $k_{\text{obs}}$ , die aus den Experimenten der vorliegenden Arbeit und der Arbeit von Yang *et al.* resultiert, steht im Gegensatz zur schlechten Übereinstimmung der Absolutwerte, so dass der Einfluss eines systematischen Fehlers auf die experimentellen Ergebnisse in einer der beiden Arbeiten nicht ausgeschlossen werden kann. In Ref. [91] wird nicht erwähnt, welche Daten zur Berechnung der Gleichgewichtskonzentration von  $\text{NO}_2$  verwendet wurden. Besteht zwischen diesen Daten und den in der vorliegenden Arbeit verwendeten Daten [105] eine große Diskrepanz, könnte dies eine Ursache für die unterschiedlichen Absolutwerte sein. Die zu Beginn dieses Abschnitts diskutierten Konsequenzen der Tatsache, dass  $\text{NCN}_3$  in Ref. [91] bei 193 nm photoyliert wurde, lassen zudem vermuten, dass die in Ref. [91] ermittelten Geschwindigkeitskonstanten als Obergrenze anzusehen sind.

Das Resultat der zweiten bisher veröffentlichten Arbeit zur Reaktion  $\text{NCN} + \text{NO}_2$  ist ebenfalls in Abb. 5.7 eingezeichnet. Wie oben erwähnt, ist die von Baren und Hershberger [89] ermittelte Geschwindigkeitskonstante lediglich eine Obergrenze für  $k_{\text{obs}}$  bei Drücken von bis zu 3 Torr. Die Experimente der vorliegenden Arbeit wurden bei weit höheren Drücken durchgeführt, allerdings ist die Übereinstimmung des Ergebnisses von Ref. [89] mit der kinetischen Modellierung der vorliegenden Arbeit sehr zufriedenstellend. Diese Tatsache kann als Hinweis darauf aufgefasst werden, dass die Absolutwerte der in der vorliegenden Arbeit ermittelten Geschwindigkeitskonstanten eine sinnvolle Größe besitzen.

Eine zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse von Baren und Hershberger [89], Yang *et al.* [91] und der vorliegenden Arbeit ist in Abb. 5.8 zu finden.

### 5.3.6 Parametrisierung von $k(T, p)$

Die Ergebnisse für  $k_{\text{obs}}(T, p)$  der vorliegenden Arbeit sollen zu Modellierungszwecken verwendet werden können, so dass eine Parametrisierung der Druck- und Temperaturabhängigkeit von  $k_{\text{obs}}(T, p)$  durchgeführt wurde. Hierzu wurde die in Kap. 4.5 (insbesondere Gl. 4.55) erläuterte Troe-Parametrisierung verwendet. Streng genommen darf diese nur

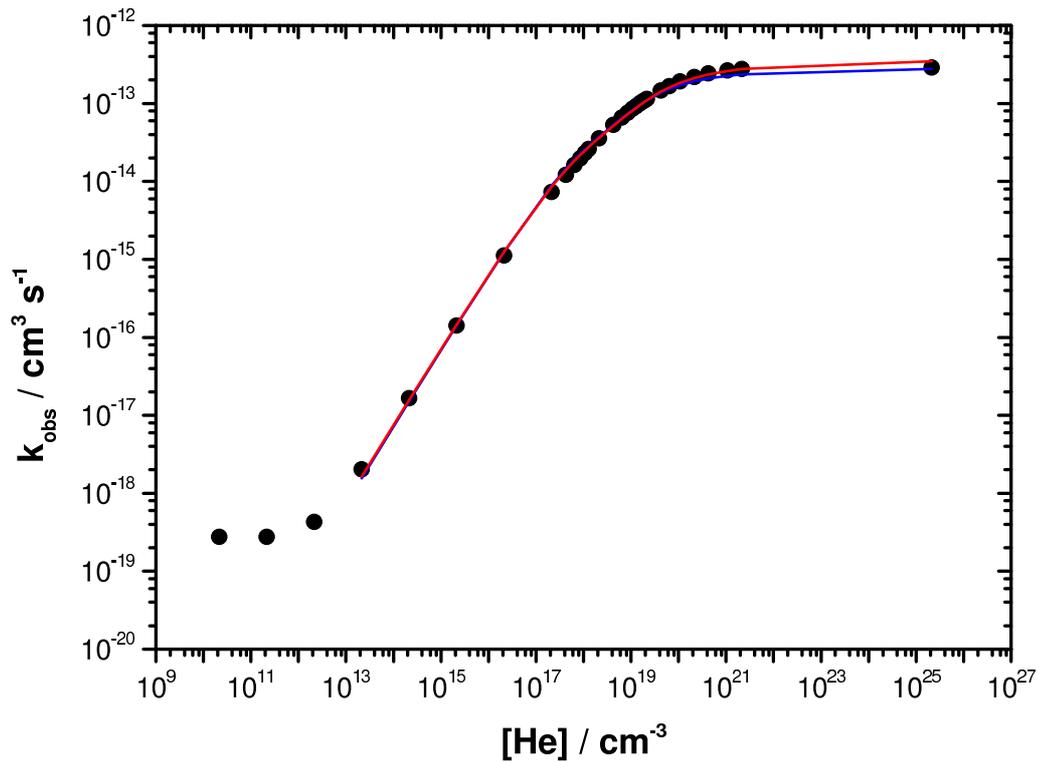


Abbildung 5.9: Troe-Parametrisierung der Ergebnisse der Mastergleichungsrechnungen für 340 K. Punkte: Ergebnisse aus den Mastergleichungsrechnungen; durchgezogene Linien: Troe-Parametrisierung (rot:  $k_\infty$  angepasst; blau:  $k_\infty$  aus kinetischer Modellierung festgehalten). Für Erläuterungen siehe Text.

auf Assoziationsreaktionen und nicht auf komplexbildende bimolekulare Reaktionen angewendet werden. In Absch. 5.3.4 wurde allerdings gezeigt, dass die Reaktion  $\text{NCN} + \text{NO}_2$  im untersuchten Temperatur- und Druckbereich durch den Assoziationsprozess  $\text{NCN} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NCNNO}_2$  dominiert ist, so dass die Troe-Parametrisierung hier problemlos angewendet werden kann. Die Resultate aus den Mastergleichungsrechnungen decken einen weit größeren Druckbereich ab als die Experimente, zudem kann die Streuung in den experimentellen Ergebnissen zu Problemen bei der Anpassung führen. Aus diesen Gründen wurde die Parametrisierung für  $k_{\text{obs}}(T, p)$  anhand der modellierten Kurven durchgeführt. In Abb. 5.9 sind exemplarisch die Ergebnisse der Mastergleichungsrechnungen mit zwei möglichen Parametrisierungen für 340 K gezeigt. Die rote Kurve ist das Ergebnis eines Drei-Parameter-Fits, d. h. hier wurden  $k_\infty$ ,  $k_0$  und  $F_c$  angepasst; die blaue Kurve wurde durch Anpassen von  $k_0$  und  $F_c$  und Vorgabe von  $k_\infty$  aus der kinetischen Modellierung erhalten. Der Drei-Parameter-Fit wird dem Zwei-Parameter-Fit vorgezogen, da

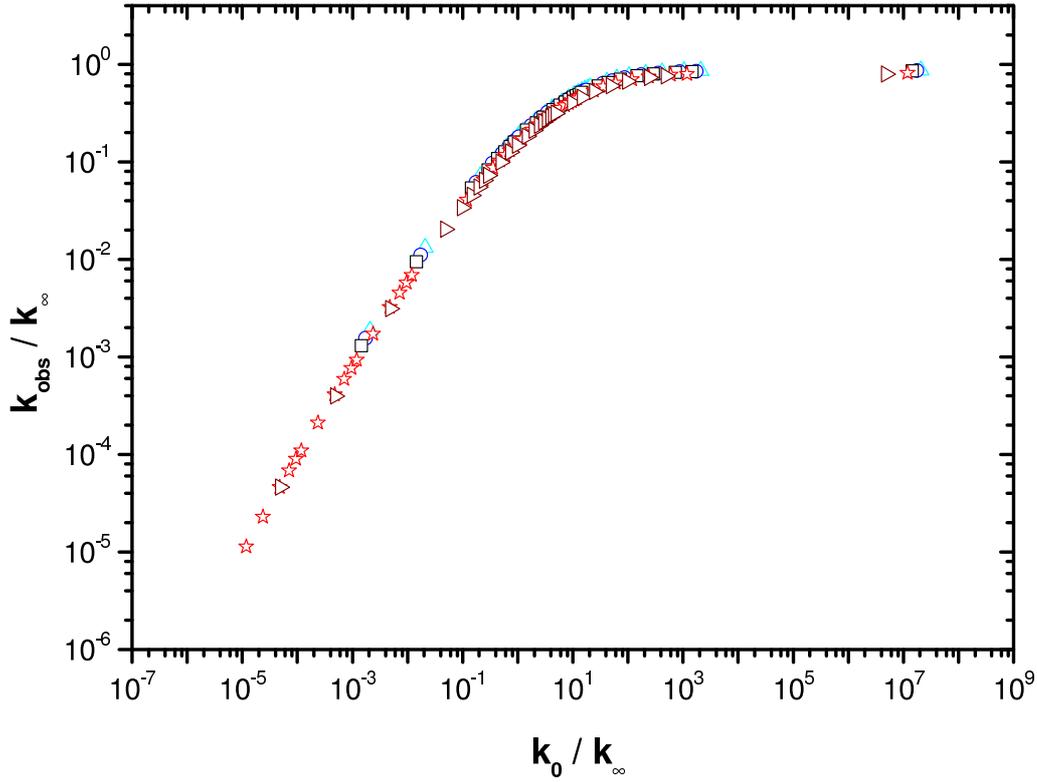


Abbildung 5.10: Doppelt-reduzierte fall-off-Kurven für die Ergebnisse der Troe-Parametrisierung (Dreiecke, cyan: 260 K; Kreise, blau: 270 K; Quadrate, schwarz: 280 K; Sterne, rot: 293 K; gekippte Dreiecke, braun: 340 K).

er die Resultate der Mastergleichungsrechnungen im interessierenden Druckbereich besser reproduziert. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass die Troe-Parametrisierung im vorliegenden Fall lediglich dazu dienen soll,  $k_{\text{obs}}(T, p)$  durch die erhaltenen Parameter möglichst gut zu charakterisieren;  $k_{\infty}$ ,  $k_0$  und  $F_c$  sollen nicht zu weiterer Interpretation herangezogen werden.

Nach Parametrisierung der modellierten Kurven von 260 bis 340 K ergeben sich folgende Ausdrücke für die Temperaturabhängigkeit der Niederdruckgeschwindigkeitskonstante  $k_0$ , der Hochdruckgeschwindigkeitskonstante  $k_{\infty}$  und des Verbreiterungsfaktors  $F_c$ :

$$k_0(T) = 1,07 \times 10^{-35} \exp\left(\frac{3056 \text{ K}}{T}\right) [\text{He}] \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}, \quad (5.10)$$

$$k_{\infty}(T) = 2,17 \times 10^{-15} \exp\left(\frac{1737 \text{ K}}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}, \quad (5.11)$$

$$F_c(T) = 0,132 \exp\left(\frac{260 \text{ K}}{T}\right). \quad (5.12)$$

Zur Überprüfung der Qualität der Troe-Parametrisierung sind in Abb. 5.10 doppelt-reduzierte fall-off-Kurven gezeigt, die nach folgender Gleichung erhalten wurden:

$$\frac{k_{\text{obs}}}{k_{\infty}} = \frac{\frac{k_0}{k_{\infty}}}{1 + \frac{k_0}{k_{\infty}}}. \quad (5.13)$$

Bei dieser Darstellung kompensieren sich die Temperaturabhängigkeiten von  $k_0$  und  $k_{\infty}$  weitestgehend; die Temperaturabhängigkeit von  $F_c$  ist außerdem schwach, so dass die fall-off-Kurven für die verschiedenen Temperaturen auf einer gemeinsamen Kurve liegen sollten, wenn die Parametrisierung die Ergebnisse der Mastergleichungsrechnungen sinnvoll charakterisiert. Abb. 5.10 zeigt, dass  $k_{\text{obs}}(T, p)$  durch Gl. 5.10 - 5.12 gut beschrieben wird.

## 5.4 Zusammenfassung und Ausblick

Zur Kinetik der Reaktion  $\text{NCN} + \text{NO}_2$  wurden Experimente über einen weiten Temperatur- und Druckbereich durchgeführt. Die von Yang *et al.* [91] gefundene Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante stimmt mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit überein; allerdings sind die in Ref. [91] ermittelten Geschwindigkeitskonstanten um einen Faktor zwei bis drei größer als die in der vorliegenden Arbeit ermittelten. Die Resultate der vorliegenden Arbeit stehen in guter Übereinstimmung zur Arbeit von Baren und Hershberger [89]. Es wurden erstmals Experimente zu  $\text{NCN} + \text{NO}_2$  bei Drücken oberhalb 1 bar durchgeführt. Dadurch konnte der Hochdruckgrenzwert der Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion  $\text{NCN} + \text{NO}_2$  ermittelt werden. Es zeigte sich, dass der in Ref. [91] abgeleitete Hochdruckgrenzwert deutlich zu groß ist.

Die Experimente der vorliegenden Arbeit konnten gut durch eine kinetische Modellierung basierend auf Mastergleichungsrechnungen mit dem zugrundeliegenden Mechanismus  $\text{NCN} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{NCNNO}_2 \longrightarrow \text{NCO} + \text{NNO}$  beschrieben werden. Über den gesamten untersuchten Parameterbereich wird die Kinetik der Reaktion von NCN mit NO<sub>2</sub> durch den Assoziationsschritt  $\text{NCN} + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{NCNNO}_2$  dominiert. Interessant ist, dass die kinetische Modellierung der vorliegenden Arbeit die in Ref. [91] experimentell gefundene Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante besser beschreibt als die kinetische Modellierung aus Ref. [91] selbst. Dies liegt vermutlich am kleineren Hochdruckgrenzwert der Geschwindigkeitskonstante der vorliegenden Arbeit. Die kinetische Modellierung der vorliegenden Arbeit zeigt ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit dem Ergebnis aus Ref. [89].

Wie in der Einleitung dieses Kapitels erwähnt, gibt es wenige Informationen zur Kinetik des NCN-Radikals. So gibt es auch bezüglich  $\text{NCN} + \text{NO}_2$  noch einige offene Fragen. In zukünftigen Arbeiten sollte der Hochdruckgrenzwert der Geschwindigkeitskonstante auch für Temperaturen unterhalb 293 K bestimmt werden, um die in der vorliegenden Arbeit ermittelte Temperaturabhängigkeit zu überprüfen.

Eine weitere interessante Fragestellung betrifft die postulierte Spinumkehr im NCN-Radikal nach Erzeugung durch Photodissoziation aus  $\text{NCN}_3$ . Es sollten hierzu Experimente in verschiedenen Badgasen durchgeführt werden, um einen eventuellen Einfluss des Badgases erkennen zu können, ebenso wie ein Einfluss der Photolysewellenlänge überprüft werden sollte.

Von theoretischer Seite wäre eine genauere Analyse des Übergangs von  $\text{NCNNO}_2$  vom  $^2A''$ - in den  $^2A'$ -Zustand von Interesse. Durch darauf aufbauende Mastergleichungsrechnungen könnten überprüft werden, ob der Übergang in den  $^2A'$ -Zustand die Kinetik der Reaktion  $\text{NCN} + \text{NO}_2$  beeinflusst.

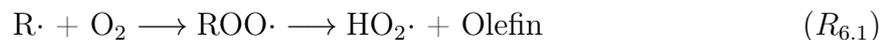
Da Informationen über Reaktionen des NCN-Radikals vor allem in Bezug auf die prompte  $\text{NO}_x$ -Bildung von Bedeutung sind, sollten die Untersuchungen zu der in der vorliegenden Arbeit diskutierten Reaktion auf verbrennungsrelevante Temperaturen ausgedehnt werden. Zudem werden kinetische Daten zu Reaktionen des NCN-Radikals, die direkt in Verbindung mit der Bildung von promptem NO diskutiert werden, benötigt. Als Reaktionspartner sind in diesem Zusammenhang OH, O, H und  $\text{O}_2$  zu nennen.



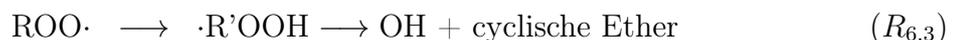
# 6 Die Reaktion von OH mit C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> und C<sub>3</sub>D<sub>6</sub>

## 6.1 Einleitung

In der Praxis verwendete Brennstoffe sind häufig Gemische aus einer großen Anzahl verschiedener Kohlenwasserstoffe, die sich in die drei Gruppen Alkane, Olefine und Aromaten einteilen lassen. Alkane und Olefine sind sich in den grundlegenden Eigenschaften ihrer Reaktionen in Verbrennungsprozessen sehr ähnlich. Bei Temperaturen um 700 K besteht der Mechanismus zur Oxidation dieser Kohlenwasserstoffe im Wesentlichen aus der Bildung und nachfolgenden Reaktion von Peroxyradikalen. Diese Radikale werden durch Reaktion von Kohlenwasserstoffradikalen mit Sauerstoff gebildet und können bei diesen Temperaturen zu Produkten zerfallen [112]:



Die Weiterreaktion von ROO· zu HO<sub>2</sub> und Olefin kann direkt, wie in Reaktion *R*<sub>6.1</sub> gezeigt, erfolgen. Es kann aber auch – vor allem bei größeren Kohlenwasserstoffresten R – eine Isomerisierung stattfinden, bei der ein Hydroperoxidradikal entsteht, das durch Weiterreaktion entweder auch HO<sub>2</sub> + Olefin bildet oder zur Bildung von einem Hydroxylradikal (OH) und cyclischen Ethern führt [112]:



Dabei bezeichnet ·R'OOH das entstehende Radikal, das die Radikalfunktion an dem Kohlenstoffatom trägt, von dem das Wasserstoffatom abstrahiert wurde. Der Isomerisierungsschritt ROO· → ·R'OOH ist immer noch nicht vollständig verstanden und weiter Gegenstand von aktuellen Untersuchungen [112]. Neben den Reaktionen *R*<sub>6.2</sub> und *R*<sub>6.3</sub> kann das Hydroperoxidradikal ·R'OOH auch ein weiteres O<sub>2</sub>-Molekül anlagern. Das da-

bei entstehende ·OOR'OOH-Radikal führt schließlich zu zwei OH-Radikalen und einem Alkoxy-Radikal [112]. Der Mechanismus, der der HO<sub>2</sub>-Produktion aus der Reaktion R + O<sub>2</sub> zugrunde liegt, wurde lange Zeit kontrovers diskutiert. Da dieser Mechanismus für die vorliegende Arbeit keine Rolle spielt, wird er hier nicht weiter diskutiert. Für eine gute Übersicht zu diesem Sachverhalt wird auf Ref. [113] verwiesen.

Bei den hier diskutierten moderaten Temperaturen um 700 K ist das reaktive OH-Radikal unter anderem durch Reaktionen des Hydroperoxidradikals, wie z. B. R<sub>6.3</sub>, Bestandteil der Reaktionsmischung und kann weitere Kohlenwasserstoffe angreifen.

Aliphatische Kohlenwasserstoffe werden zu Beginn des Verbrennungsprozesses schnell zu kleinen olefinischen Spezies abgebaut [72], so dass Propen, das in realen Brennstoffen nur zu einem kleinen Anteil vorhanden ist, in Verbrennungsgemischen sehr präsent sein kann. Propen eignet sich gut als Prototyp für höhere Olefine, da das Molekül einerseits klein genug ist, um genauen quantenchemischen Rechnungen zugänglich zu sein. Andererseits enthält Propen nicht nur Wasserstoffatome an olefinischen Kohlenstoffatomen, so dass eine größere Anzahl an Reaktionen möglich ist. In Abb. 6.1 ist ein schematisches Potentialdiagramm der Reaktion OH + C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> gezeigt. Dieses Diagramm soll zur Veran-

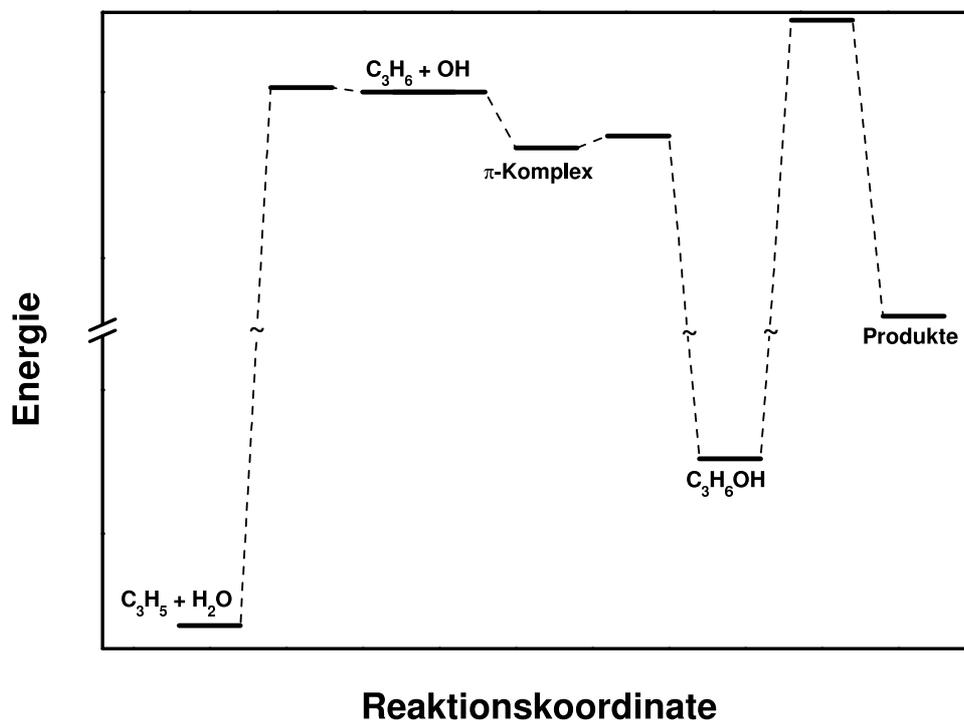
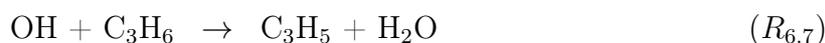


Abbildung 6.1: Vereinfachtes, schematisches Potentialdiagramm der Reaktion OH + C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>.

schaulichung der möglichen Reaktionskanäle dienen, ein detailliertes Potentialdiagramm ist in Abschn. 6.3.3 zu finden. Welche Reaktionskanäle bei der Reaktion von Propen (stellvertretend für Alkene) mit OH möglich sind und wie sich die Temperaturabhängigkeit der einzelnen Kanäle auswirkt, soll anhand des folgenden Reaktionsschemas erläutert werden.



Die bei tiefen Temperaturen, bis ungefähr 500 K, dominierende Reaktion ist die Addition von OH an die Doppelbindung des Propens ( $R_{6.4}$  und  $R_{6.5}$ ). Diese Addition verläuft über die barrierelose Bildung eines kurzlebigen  $\pi$ -Komplexes (auch van-der-Waals-Komplex genannt) ( $R_{6.4}$ ), der zum OH-Propen-Addukt weiterreagiert. Es können zwei verschiedene Addukte gebildet werden, je nachdem an welches der beiden Kohlenstoffatome der Doppelbindung das OH-Radikal gebunden wird. So kann ein nichtterminales ( $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$ ) oder ein terminales ( $\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{OH}$ ) Addukt entstehen. Im Folgenden wird die Bezeichnung „OH-Propen-Addukt“ bzw.  $\text{C}_3\text{H}_6\text{OH}$  verwendet, wenn keine Unterscheidung zwischen den beiden Isomeren gemacht wird. Bei beiden Additionskanälen verläuft die Weiterreaktion des  $\pi$ -Komplexes über eine Barriere, die unterhalb der Energie der Edukte OH und  $\text{C}_3\text{H}_6$  liegt (siehe Abb. 6.1). Aus diesem Grund besitzt die Geschwindigkeitskonstante für die Addition eine negative Temperaturabhängigkeit. Mit steigender Temperatur werden deshalb zunehmend die Reaktionskanäle, die über eine Barriere verlaufen und damit eine Geschwindigkeitskonstante mit positiver Temperaturabhängigkeit besitzen, wichtiger. So nimmt die Rückdissoziation des OH-Propen-Adduktes ( $R_{-6.5}$ ) und die Wasserstoff-Abstraktion ( $R_{6.7}$ ) an Bedeutung zu. Die Vorwärtsdissoziation des OH-Propen-Adduktes ( $R_{6.6}$ ) verläuft auch über eine hohe Barriere und führt hauptsächlich zu den Produkten Vinylalkohol +  $\text{CH}_3$ , allerdings ist diese Reaktion von untergeordneter Bedeutung. Bei Temperaturen oberhalb ungefähr 700 K verläuft die Reaktion  $\text{OH} + \text{C}_3\text{H}_6$  hauptsächlich über den Abstraktionskanal. Aufgrund der Konkurrenz der verschiedenen Reaktionskanäle resultiert eine komplexe Kinetik der Reaktion Propen + OH, vor allem bei Temperaturen zwischen ungefähr 500 und 700 K.

Unter Reaktion  $R_{6.7}$  sind alle drei möglichen H-Abstraktionskanäle zusammengefasst: es kann ein H-Atom der Methylgruppe oder ein H-Atom an einem der beiden olefini-

schen Kohlenstoffatome abstrahiert werden. Dabei ist allerdings die Abstraktion eines Methyl-H-Atoms deutlich bevorzugt. Die Abstraktionsreaktionen können wahrscheinlich sowohl direkt als auch indirekt über den  $\pi$ -Komplex verlaufen [114, 115, 116, 117] (siehe auch Abb. 6.5). Da in Ref. [115, 116] kein zweiter  $\pi$ -Komplex gefunden wurde, ist davon auszugehen, dass die Addition und die indirekte Abstraktion über denselben  $\pi$ -Komplex ablaufen. Sowohl bei den direkten als auch bei den indirekten Abstraktionskanälen liegen die Energien der Übergangszustände über den Energien der Edukte. Für die vorliegende Arbeit ist der detaillierte Verlauf der Abstraktionsreaktion allerdings nicht von Bedeutung, weswegen für weiterführende Informationen auf Ref. [115, 116, 117] verwiesen wird.

Da die Bildung des OH-Alken-Adduktes über einen schwach gebundenen  $\pi$ -Komplex verläuft, sind Alken + OH-Reaktionen auch von großem theoretischem Interesse. Es gibt einige theoretische Studien zur Reaktion von Propen mit OH [115, 117, 118, 119, 120, 121], die alle für die Bildung des  $\pi$ -Komplex eine barriellose Reaktion postulieren. Die Weiterreaktion des  $\pi$ -Komplexes zum OH-Propen-Addukt verläuft über eine kleine Barriere von ungefähr 5 bis 7 kJ/mol, die aber in allen Fällen unterhalb der Energie der Reaktanten liegt. Diese Eigenschaften der Potentialfläche stehen in guter Übereinstimmung mit der experimentell gefundenen negativen Temperaturabhängigkeit für die Geschwindigkeitskonstante der Addition. Auch wenn die genannten theoretischen Studien qualitativ zu übereinstimmenden Resultaten kommen, gibt es quantitativ einige Diskrepanzen bezüglich der Energien der stationären Punkte entlang der Reaktionskoordinate. Eine gute Übersicht über die mit verschiedenen quantenchemischen Methoden erhaltenen Energien findet sich in Ref. [117].

Die Reaktion  $\text{OH} + \text{Propen} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_6\text{OH}$  ist zudem auch bei der Reaktion von OH mit 1- und 2-Propanol von Interesse, da bei Temperaturen um 500 K die Rückdissoziation von C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OH zu Propen und OH zur korrekten Beschreibung der Kinetik der Reaktion OH + Propanol berücksichtigt werden muss.

In Ref. [122] konnte kürzlich gezeigt werden, dass Enole entgegen der bis dahin gängigen Annahme in beträchtlichen Konzentrationen als Intermediate in Kohlenwasserstoff-Flammen vorkommen. Die in Ref. [122] ermittelten Enol-Konzentrationen können nicht durch die Keto-Enol-Tautomerie erklärt werden. Diese neuen Erkenntnisse lassen die Reaktion von OH mit Propen auch aus diesem Blickwinkel interessant erscheinen, denn wie oben erwähnt kann durch Dissoziation von C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OH Vinylalkohol gebildet werden.

Neben den oben erwähnten zahlreichen theoretischen Studien zur Kinetik der Reaktion Propen + OH gibt es auch eine Vielzahl an experimentellen Untersuchungen über einen sehr großen Temperaturbereich (von 58 bis 1210 K) [123, 124, 125, 126, 127, 128,

129, 130, 131, 132, 133]; Evaluationen der experimentellen Arbeiten finden sich in den Ref. [134, 135, 136]. Allerdings fehlen experimentelle Daten zur Kinetik der hier diskutierten Reaktion im Temperaturbereich von 500 bis 700 K. Gerade in diesem Temperaturbereich ist die Kinetik durch das komplexe Zusammenspiel aller möglichen Reaktionskanäle geprägt, was die Auswertung von OH-Konzentrations-Zeit-Profilen deutlich erschwert. Aufgrund der oben erwähnten Differenzen zwischen den mit verschiedenen Methoden berechneten Potentialflächen kann ohne Hinweise aus Experimenten nicht *per se* eine Potentialfläche der anderen vorgezogen werden, so dass möglichst über den gesamten Temperatur- und Druckbereich experimentelle Daten zur Validierung zur Verfügung stehen sollten. Aus Experimenten, die eine Bestimmung des Hochdruckgrenzwerts der Geschwindigkeitskonstante für die Rückdissoziation des Propen-OH-Adduktes erlauben, können Rückschlüsse auf die Stabilisierungsenergie des Adduktes gezogen werden. Mit der vorliegenden Arbeit soll ein Beitrag dazu geleistet werden, die Lücke in den experimentellen Daten zwischen 500 und 700 K zu schließen. Im Folgenden soll nun auf bisherige Arbeiten etwas ausführlicher eingegangen werden, die zur Auswertung der Experimente und Diskussion der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit von Interesse sind.

Ref. [123] ist die einzige Studie, bei der Experimente bei den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Temperaturen durchgeführt – allerdings nicht ausgewertet – wurden; ebenso ist Ref. [123] die einzige Veröffentlichung, in der von Experimenten zu  $\text{OH} + \text{C}_3\text{H}_6$  und  $\text{OH} + \text{C}_3\text{D}_6$  berichtet wird. Diese Experimente wurden in einem Temperaturbereich von 293 bis 896 K und bei Drücken von 25 bis 600 Torr in Helium als Badgas unter Bedingungen pseudo-erster Ordnung durchgeführt. Die OH-Radikale wurden durch Laserblitzlicht-Photolyse bei 193 nm aus einem  $\text{N}_2\text{O}/\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Gemisch erzeugt und durch LIF nach Anregung des  $\text{A } ^2\Sigma^+ \leftarrow \text{X } ^2\Pi$ -Übergangs bei 307 nm zeitaufgelöst nachgewiesen. Die Ergebnisse der Untersuchungen können in drei Temperaturbereiche eingeteilt werden:

1.  $293 \text{ K} \leq T \leq 500 \text{ K}$ : Es wurden monoexponentielle OH-LIF-Intensitäts-Zeit-Profile erhalten. Die Autoren gehen davon aus, dass der Hochdruckbereich bei Zimmertemperatur bei 100 Torr erreicht ist. Die ermittelten Hochdruckgrenzwerte der Geschwindigkeitskonstanten zeigen eine negative Temperaturabhängigkeit; ein signifikanter Isotopeneffekt konnte nicht festgestellt werden. In diesem Temperaturbereich werden die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der Addition von OH an Propen

zugeschrieben und folgende Ausdrücke zur Beschreibung der Hochdruckgrenzwerte der Geschwindigkeitskonstanten angegeben:

$$k_{\text{Add, C}_3\text{H}_6}(T) = 4,58 \times 10^{-12} \exp\left(\frac{4,37 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}, \quad (6.1)$$

$$k_{\text{Add, C}_3\text{D}_6}(T) = 4,79 \times 10^{-12} \exp\left(\frac{4,32 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}. \quad (6.2)$$

2.  $500 \text{ K} \leq T \leq 700 \text{ K}$ : Die gemessenen Intensitäts-Zeit-Profile zeigen ein biexponentielles Abklingen, was die Autoren auf die Konkurrenz zwischen der Gleichgewichtseinstellung der Additionsreaktion und der Abstraktionsreaktion zurückführen. Für diesen Temperaturbereich wurden keine Geschwindigkeitskonstanten ermittelt.
  
3.  $700 \text{ K} \leq T \leq 896 \text{ K}$ : Bei diesen hohen Temperaturen fällt die OH-LIF-Intensität wieder monoexponentiell mit der Zeit ab. Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten zeigen zum einen eine stark positive Temperaturabhängigkeit und zum anderen ist ein deutlicher Isotopeneffekt zu erkennen; wie zu erwarten ist die Abstraktion eines H-Atoms schneller als diejenige eines D-Atoms. Daraus wird geschlossen, dass die Reaktion bei diesen Temperaturen durch die H- bzw. D-Abstraktion dominiert wird. Zur Beschreibung der Geschwindigkeitskonstanten wurden folgende Ausdrücke erhalten:

$$k_{\text{Abs, C}_3\text{H}_6}(T) = 3,31 \times 10^{-11} \exp\left(-\frac{12,83 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}, \quad (6.3)$$

$$k_{\text{Abs, C}_3\text{D}_6}(T) = 1,87 \times 10^{-11} \exp\left(-\frac{11,68 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}. \quad (6.4)$$

In Ref. [137] wurde die Reaktion von OH mit 2-Propanol im Temperaturbereich 293 bis 745 K bei einem Druck von 750 Torr in Helium als Badgas mittels OH-LIF untersucht; für Temperaturen zwischen 504 und 600 K wurden biexponentielle OH-Konzentrations-Zeit-Profile erhalten. Zur Auswertung dieser biexponentiellen Profile wurde ein Reaktionsmechanismus aufgestellt, der unter anderem die Dissoziation des (nichtterminalen) OH-Propen-Adduktes (CH<sub>3</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>) zu Propen und OH enthält. Für die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion im Bereich  $504 \text{ K} \leq T \leq 600 \text{ K}$  erhielten die Autoren von Ref. [137]:

$$k(T) = 3,7 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{112,71 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \text{ s}^{-1}. \quad (6.5)$$

Eine sehr umfassende theoretische Studie zur Kinetik der Reaktion von OH mit Propen ist Ref. [117]. Die Energien der stationären Punkte der  $C_3H_7O$ -Potentialfläche wurden auf RQCISD(T)/cc-pV $\infty$ Z-Niveau berechnet, nachdem deren Geometrie mit der B3LYP/6-311++G(d,p)-Methode optimiert wurde (zu einer Diskussion der Potentialfläche von Ref. [117] siehe Abschn. 6.3.5.1). Auf Grundlage dieser Potentialfläche wurden Geschwindigkeitskonstanten für die möglichen Reaktionskanäle der Titelreaktion im Temperaturbereich  $50\text{ K} \leq T \leq 3000\text{ K}$  für Drücke von 0 atm bis zum Hochdruckbereich berechnet. Zur Berechnung der spezifischen Geschwindigkeitskonstanten für die beiden möglichen Additionskanäle (terminal und nichtterminal) wurde das in Ref. [138] entwickelte Modell der zwei Übergangszustände verwendet, das bedeutet, dass die Bildung des intermediären  $\pi$ -Komplexes ( $R_{6.4}$ ) berücksichtigt wurde. Die Summe der Zustände für die barrierelose Bildung des  $\pi$ -Komplexes wurde in Ref. [117] mit der VTST-Methodik (siehe Kap. 4.2.2) (in Form von VRC-TST mit dem VaReCoF-Code [139]) mikrokanonisch und  $J$ -aufgelöst berechnet. Spezifische Geschwindigkeitskonstanten für Reaktionen über starre Übergangszustände wurden mit der RRKM-Methodik berechnet. Tunneln wurde über asymmetrische Eckart-Barrieren ebenso berücksichtigt wie gehinderte innere Rotationen über die Pitzer-Gwinn-Näherung [140]. Die thermischen Geschwindigkeitskonstanten wurden durch Lösen der zeitabhängigen Mastergleichung mit Hilfe des VARIFLEX 2.0-Codes [141] erhalten. Die Stoßübergangswahrscheinlichkeit  $P(E', E)$  wurde mit dem exponential-down-Modell mit einer temperaturabhängigen im Mittel pro Abwärtsstoß übertragenen Energie  $\langle \Delta E \rangle_d = 200 \times (T/300\text{ K})^{0.85} \text{ cm}^{-1}$  beschrieben.

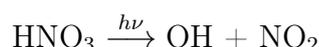
In der vorliegenden Arbeit wurden OH-LIF-Experimente zur Kinetik von OH mit  $C_3H_6$  und  $C_3D_6$  im Temperaturbereich von 625 bis 740 K durchgeführt. Bei diesen Temperaturen wurden biexponentielle Intensitäts-Zeit-Profile erhalten, die unter Berücksichtigung der im Reaktionsschema  $R_{6.4}$  bis  $R_{6.7}$  gezeigten Reaktionen ausgewertet wurden. Daraus wurden die Geschwindigkeitskonstanten für die Rückdissoziation sowie für die Weiterreaktion des OH-Propen-Adduktes bestimmt. Durch Mastergleichungsrechnungen wurden diese Geschwindigkeitskonstanten berechnet und mit den experimentell erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten verglichen. Dabei war das Ziel die Beschreibung des Reaktionssystems unter den Reaktionsbedingungen der vorliegenden Arbeit weitestgehend zu vereinfachen.

Sofern nicht explizit anders angemerkt, werden im Folgenden unter der Bezeichnung „Propen“ die beiden Isotopomere zusammengefasst.

## 6.2 Durchführung

### 6.2.1 Erzeugung und Detektion von OH

Zur Erzeugung von OH-Radikalen durch Laserblitzlicht-Photolyse sind etliche Vorläufersysteme in der Literatur erwähnt (siehe z. B. [142]). In der vorliegenden Arbeit wurde Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) als Vorläufermolekül gewählt. Durch Photolyse von HNO<sub>3</sub> entsteht OH direkt nach folgender Gleichung:



HNO<sub>3</sub> bildet sowohl bei einer Photolysewellenlänge von 193 nm als auch bei 248 nm OH-Radikale. Allerdings entstehen bei 193 nm neben OH-Radikalen auch O-Atome im <sup>1</sup>D- und <sup>3</sup>P-Zustand; vor allem die O(<sup>1</sup>D)-Atome können schnelle Reaktionen mit Olefinen eingehen ( $k = 6 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  bei Zimmertemperatur [143]), so dass in der vorliegenden Arbeit 193 nm nicht als Photolysewellenlänge in Frage kam. Wird Salpetersäure bei 248 nm nach obiger Reaktionsgleichung photolysiert, kann von einer Quantenausbeute von  $\phi = 1$  ausgegangen [144] und der Absorptionskoeffizient mit folgender Gleichung beschrieben werden [144]:

$$\sigma(T) = 2,0 \times 10^{-20} \exp\left(\frac{3,4 \times 10^{-3} (T - 298 \text{ K})}{\text{K}}\right) \text{ cm}^2. \quad (6.6)$$

Der Nachweis der erzeugten OH-Radikale erfolgte durch Anregung bei 281,9 nm, wobei der A <sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> ( $v' = 1$ ) ← X <sup>2</sup>Π ( $v'' = 0$ )-Übergang angeregt wird. Anschließend wurde die Fluoreszenz bei (308 ± 7,5) nm detektiert. Hierbei werden die Übergänge A <sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> ( $v' = 0$ ) → X <sup>2</sup>Π ( $v'' = 0$ ) und A <sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> ( $v' = 1$ ) → X <sup>2</sup>Π ( $v'' = 1$ ) erfasst.

In der vorliegenden Arbeit wurden Experimente bei Temperaturen bis zu 740 K durchgeführt, so dass sich die Frage nach der thermischen Stabilität des Vorläufers stellt. Nach den Ergebnissen von Ref. [145] kann der thermische Zerfall von HNO<sub>3</sub> bei Temperaturen unter 1000 K vernachlässigt werden: bei 740 K zerfällt HNO<sub>3</sub> lediglich mit einer Geschwindigkeitskonstante von 10 s<sup>-1</sup>.

### 6.2.2 Experimentelle Details

Zur Untersuchung der Reaktion OH + C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> bzw. C<sub>3</sub>D<sub>6</sub> wurden Experimente von 625 bis 700 K und Drücken von 11 bis 50 bar bzw. von 645 bis 740 K und Drücken von 11 bis 25 bar jeweils mit Helium als Badgas durchgeführt. Als Reaktionszelle kam in allen Fällen

die heizbare Hochdruckzelle (siehe Kap. 3.3) zum Einsatz. Es wurde darauf geachtet, dass die Differenz zwischen Ein- und Austrittstemperatur der Reaktionsmischung (zur Messung der Temperatur siehe Kap. 3.3) nicht größer als 4 K war.

Die Konzentration des Reaktionspartners  $C_3H_6$  bzw.  $C_3D_6$  (Aldrich,  $\geq 99\%$  bzw. Aldrich Isotec, 99 Atom% D) wurde im Bereich 1,1 bis  $7,5 \times 10^{16}$  bzw. 2,5 bis  $7,2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  variiert. Als photolytischer Vorläufer für die OH-Radikale wurde rauchende Salpetersäure (Fluka) verwendet und vor Herstellung der Reaktionsmischungen in mehreren Zyklen entgast. Die Photolyse erfolgte bei 248 nm durch einen Excimerlaser (Lambda Physik, Compex 102, KrF). Die Konzentration des Vorläufers betrug zwischen  $8 \times 10^{15}$  und  $3,6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Mit dem Absorptionskoeffizienten aus Gl. 6.6, einer Laserfluenz von  $4 \text{ mJ/cm}^2$  und unter der Annahme einer Quantenausbeute von 1 kann aus den Vorläuferkonzentrationen eine anfängliche Radikalkonzentration von 1 bis  $8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  abgeschätzt werden. Somit fanden alle Experimente unter Bedingungen pseudo-erster Ordnung statt, d. h.  $[Propen] \gg [OH]$ .

Die Anregung der OH-Radikale erfolgte bei 281,9 nm durch frequenzverdoppeltes Laserlicht aus einem Farbstofflaser. Für die Mehrheit der Experimente mit  $C_3H_6$  wurde ein excimer-gepumpter Farbstofflaser (Lambda Physik, ScanMate 2E, Coumarin 153 in Methanol; Lambda Physik Compex 102, XeCl) verwendet; für die übrigen Experimente mit  $C_3H_6$  und für alle Experimente mit  $C_3D_6$  kam ein Nd:YAG-gepumpter Farbstofflaser (Lambda Physik, FL 3002, Rhodamine 6G in Methanol; Continuum PL 7010) zum Einsatz. Zum Abtrennen unerwünschten Streulichts wurde ein Monochromator (Carl Zeiss, M4QIII) und zwei Kantenfilter (Schott, WG 280 und WG 295) verwendet. Die Fluoreszenz wurde nichtresonant bei  $(308 \pm 7,5) \text{ nm}$  mit einem Photomultiplier (Hamamatsu, 1P28) detektiert.

Durch Variation der Laserfluenz konnte sichergestellt werden, dass Radikal-Radikal-Reaktionen keinen Einfluss auf die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante hatten. Es wurden ebenfalls Messungen mit Gasmischungen, die nur  $HNO_3$  und Helium enthielten, bei den gewählten experimentellen Parametern durchgeführt. Dabei konnte eine nicht zu vernachlässigende Abnahme der OH-LIF-Intensität beobachtet werden, die vermutlich auf Reaktionen von OH mit Verunreinigungen in der Salpetersäure oder der Salpetersäure selbst zurückzuführen ist. Die aus diesen Experimenten ermittelte Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung wurde in der Auswertung zusammenfassend als irreversibler OH-Verbrauchskanal berücksichtigt (siehe Abschn. 6.3.1).

## 6.3 Ergebnisse und Diskussion

### 6.3.1 Auswertung

Ein charakteristisches Beispiel für die experimentell erhaltenen Intensitäts-Zeit-Profile ist in Abb. 6.2 gezeigt. Biexponentielle Profile wie in Abb. 6.2 wurden für OH + C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> für  $625 \text{ K} \leq T \leq 699 \text{ K}$  und für OH + C<sub>3</sub>D<sub>6</sub> für  $646 \text{ K} \leq T \leq 738 \text{ K}$  erhalten. Für andere Temperaturen oder C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>- bzw. C<sub>3</sub>D<sub>6</sub>-Konzentrationen außerhalb des in Abschn. 6.2.2 angegebenen Bereichs konnten keine eindeutig biexponentiellen Intensitäts-Zeit-Verläufe beobachtet werden. Um ein geeignetes Zeitgesetz zur Auswertung der Experimente zu

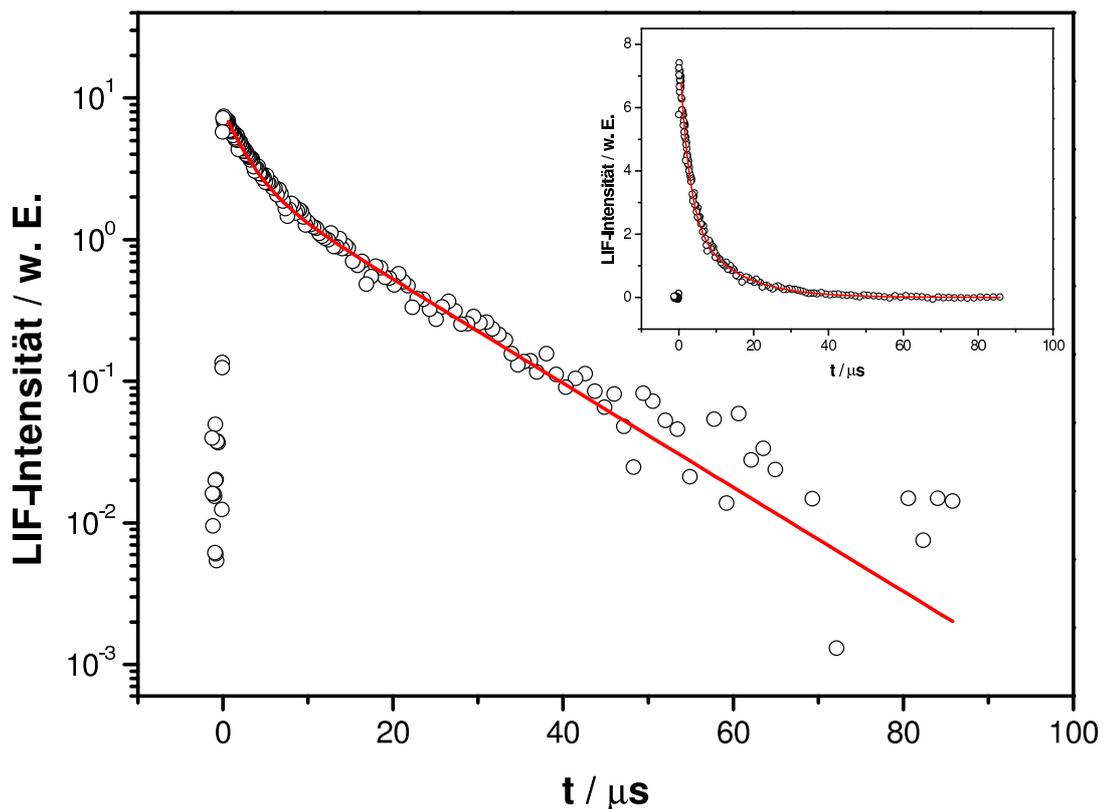
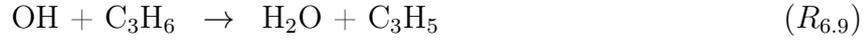


Abbildung 6.2: Experimentelles Intensitäts-Zeit-Profil der OH-Fluoreszenz für OH + C<sub>3</sub>D<sub>6</sub> bei 678 K und 11,8 bar. Die durchgezogene Linie zeigt die beste Anpassung nach Gl. 6.7. Zur Vorgehensweise bei der Anpassung siehe Text.

erhalten, wurde ein Mechanismus bestehend aus den Reaktionen  $R_{6.8}$  bis  $R_{6.11}$  mit den Geschwindigkeitskonstanten  $k_{R_{6.8}}^{\text{exp}}$  bis  $k_{R_{6.11}}^{\text{exp}}$  angenommen.



Im Folgenden wird dieser Mechanismus mit Mechanismus A bezeichnet und gilt für die Reaktion von OH mit  $\text{C}_3\text{D}_6$  analog. Nach Aufstellen der differentiellen Geschwindigkeits-Zeit-Gesetze kann das erhaltene Differentialgleichungssystem (beispielsweise mittels Laplace-Transformation [20]) gelöst werden. Als Ergebnis wird das biexponentielle Konzentrations-Zeit-Gesetz

$$\frac{[\text{OH}]}{[\text{OH}]_0} = \frac{I}{I_0} = \frac{1}{\lambda_2 - \lambda_1} \{(\gamma - \lambda_1) \exp(-\lambda_1 t) - (\gamma - \lambda_2) \exp(-\lambda_2 t)\} \quad (6.7)$$

mit dem Parameter  $\gamma$  und den Eigenwerten  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  erhalten. Diese Größen sind mit den Geschwindigkeitskonstanten über

$$\gamma = k_{R_{-6.8}}^{\text{exp}} + k_{R_{6.10}}^{\text{exp}} \quad (6.8)$$

$$\lambda_{1,2} = \frac{a \mp \sqrt{a^2 - 4c}}{2} \quad (6.9)$$

mit

$$a = k_{R_{6.8}}^{\text{exp}'} + k_{R_{-6.8}}^{\text{exp}} + k_{R_{6.9}}^{\text{exp}'} + k_{R_{6.10}}^{\text{exp}} + k_{R_{6.11}}^{\text{exp}} \quad (6.10)$$

$$c = k_{R_{6.8}}^{\text{exp}'} k_{R_{6.10}}^{\text{exp}} + k_{R_{-6.8}}^{\text{exp}} k_{R_{6.9}}^{\text{exp}'} + k_{R_{6.9}}^{\text{exp}'} k_{R_{6.10}}^{\text{exp}} + k_{R_{-6.8}}^{\text{exp}} k_{R_{6.11}}^{\text{exp}} + k_{R_{6.10}}^{\text{exp}} k_{R_{6.11}}^{\text{exp}} \quad (6.11)$$

verknüpft. Mit  $k_i'$  werden die Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung des entsprechenden Reaktionskanals bezeichnet<sup>1</sup>. Da der Reaktionsverlauf über die Detektion von OH verfolgt wurde, kann nur formal zwischen  $R_{6.9}$  und  $R_{6.11}$  unterschieden werden; die Geschwindigkeitskonstanten dieser beiden Reaktionen treten immer als Summe auf (siehe Gl. 6.10 und 6.11). Die Geschwindigkeitskonstante für  $R_{6.11}$  wurde wie in Abschn. 6.2.1 beschrieben experimentell bestimmt, diejenige für  $R_{6.9}$  wird wie weiter unten erläutert

<sup>1</sup>d. h.  $k_i' = k_i \times [\text{Propen}]$ .

aus der Literatur entnommen. Aus praktischen Gründen erfolgte deshalb die Aufspaltung der irreversiblen OH-Reaktionen in diese beiden Reaktionen.

Es ist keine triviale Aufgabe, aus experimentell erhaltenen, biexponentiell ab- oder zunehmenden Daten eindeutige Abschätzungen der Vorfaktoren und Abklingkonstanten der beiden Exponentialterme zu erhalten [146]. Ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis ist erforderlich, ebenso sollte eine gewichtete Anpassung durchgeführt werden. In der vorliegenden Arbeit wurden bei der Anpassungsprozedur die jeweiligen Werte für  $I$  mit  $1/(\Delta I)^2$  gewichtet. Es wurde für alle Experimente eine Unsicherheit der Fluoreszenzintensität  $I$  von 20 % angenommen, zusätzlich wurde für das jeweilige Experiment eine Streuung der Intensität des Anregungslasers,  $b$ , abgeschätzt. Daraus ergibt sich die Streuung der gemessenen Intensitäten zu  $\Delta I = \pm(0,2 \times I + b)$  mit  $0,08 < b < 0,25$  (in willkürlichen Einheiten). Diese Vorgehensweise hat sich bereits in einer früheren Arbeit bewährt [147]. Es ist wenig sinnvoll alle fünf Geschwindigkeitskonstanten, die über  $\gamma$ ,  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  in Gl. 6.7 enthalten sind, an die experimentellen Daten anzupassen, da die Eindeutigkeit der angepassten Parameter unter diesen Umständen kaum gegeben ist (siehe z. B. Ref. [137]). Bei der Anpassung der experimentell erhaltenen Intensitäts-Zeit-Profile mit Gl. 6.7 wurden aus diesem Grund  $k_{R_{6,8}}^{\text{exp}'}$ ,  $k_{R_{6,9}}^{\text{exp}'}$  und  $k_{R_{6,11}}^{\text{exp}}$  vorgegeben und  $k_{R_{-6,8}}^{\text{exp}}$  und  $k_{R_{6,10}}^{\text{exp}}$  angepasst. Im Folgenden soll nun kurz erläutert werden wie die bei der Fitprozedur vorgegebenen Werte erhalten wurden.

In einer früheren Arbeit der Autorin [148] wurde der Hochdruckgrenzwert der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion OH + C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> bei Temperaturen von 200 bis 600 K ermittelt. Dieser Hochdruckgrenzwert zeigt eine negative Temperaturabhängigkeit und kann mit folgendem Ausdruck beschrieben werden:

$$k_{\text{Add}}(T) = 3,0 \times 10^{-11} \left( \frac{T}{300 \text{ K}} \right)^{-1,2} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}. \quad (6.12)$$

Die Ergebnisse aus Ref. [148] stehen in guter Übereinstimmung mit Ref. [123] und anderen publizierten Ergebnissen [134]. Bei diesen Temperaturen entspricht die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von OH mit Propen der Geschwindigkeitskonstante für die Additionsreaktion. Aus diesem Grund wurde Gl. 6.12 extrapoliert und als Geschwindigkeitskonstante des Additionskanals  $k_{R_{6,8}}^{\text{exp}}$  bei Anpassung der biexponentiellen Intensitäts-Zeit-Profile vorgegeben. Um die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung  $k_{R_{6,8}}^{\text{exp}'}$  zu erhalten, wurde  $k_{R_{6,8}}^{\text{exp}}$  mit der jeweiligen Propen-Konzentration multipliziert. In Ref. [123] wurde – wie zu erwarten – kein Isotopeneffekt für die Addition von OH an C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> bzw. C<sub>3</sub>D<sub>6</sub> gefunden. Zur Überprüfung dieser Aussage wurden im Rah-

men der vorliegenden Arbeit auch einige Experimente zur Kinetik von  $\text{OH} + \text{C}_3\text{D}_6$  bei  $T < 600 \text{ K}$  durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Experimente bestätigen die Aussage aus Ref. [123], so dass Gl. 6.12 zur Auswertung der Experimente beider Isotopomere herangezogen werden konnte.

Tully und Goldsmith [123] ermittelten bei  $700 \text{ K} \leq T \leq 896 \text{ K}$  die Geschwindigkeitskonstante für die Abstraktionsreaktion  $R_{6,9}$  sowohl für Propen als auch für Propen-d6 als Reaktionspartner von OH (siehe Gl. 6.3 und 6.4). Zur Anpassung der biexponentiellen Profile wurde  $k_{R_{6,9}}^{\text{exp}}$  aus Gl. 6.3 bzw. 6.4 berechnet und mit der jeweiligen Propen-Konzentration multipliziert.

Die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung  $k_{R_{6,11}}^{\text{exp}}$  für den irreversiblen Verbrauch der OH-Radikale ohne Beteiligung von Propen wurde wie in Abschn. 6.2.2 beschrieben in gesonderten Experimenten (in Abwesenheit von Propen) zu  $1,8 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$  bestimmt.

Eine Zusammenfassung der verwendeten und erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten ist in Tab. 6.1 zu finden.

Tabelle 6.1: Übersicht über die bei der Auswertung der biexponentiellen Signale vorgegebenen und angepassten Geschwindigkeitskonstanten.

Geschwindigkeitskonstante	Bei Fitprozedur	Verwendeter Ausdruck
$k_{R_{6,8}}^{\text{exp}}$	vorgegeben	$3,0 \times 10^{-11} \left(\frac{T}{300 \text{ K}}\right)^{-1,2} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [148]
$k_{R_{-6,8}}^{\text{exp}}$	angepasst	—
$k_{R_{6,9}, \text{C}_3\text{H}_6}^{\text{exp}}$	vorgegeben	$3,31 \times 10^{-11} \exp\left(-\frac{12,83 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [123]
$k_{R_{6,9}, \text{C}_3\text{D}_6}^{\text{exp}}$	vorgegeben	$1,87 \times 10^{-11} \exp\left(-\frac{11,68 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [123]
$k_{R_{6,10}}^{\text{exp}}$	angepasst	—
$k_{R_{6,11}}^{\text{exp}}$	vorgegeben	$1,8 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ ; experimentell bestimmt

### 6.3.2 Ergebnisse

In Abb. 6.3 und 6.4 sind die experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten  $k_{R_{-6,8}}^{\text{exp}}$  und  $k_{R_{6,10}}^{\text{exp}}$  in Abhängigkeit von der Temperatur gezeigt. Ergebnisse aus Experimenten, die unter nahezu identischen Bedingungen und direkt aufeinanderfolgend durchgeführt wurden, sind in den Abb. 6.3 und 6.4 zusammengefasst. Alle experimentellen Ergebnisse mit den jeweiligen Reaktionsbedingungen sind im Anhang in Tab. 7.5 und 7.6 zu finden.

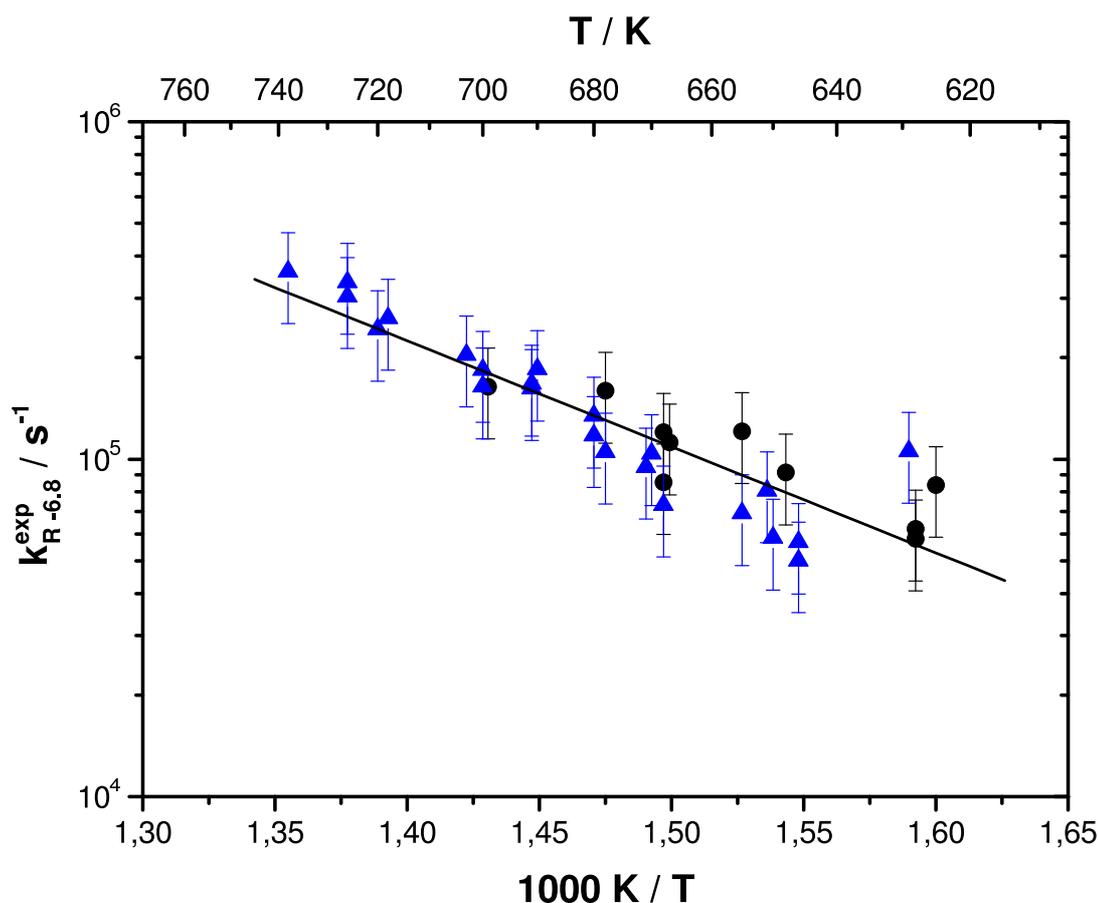


Abbildung 6.3: Experimentelle Ergebnisse für  $k_{R-6.8}^{\text{exp}}$ . Schwarze Punkte:  $\text{C}_3\text{H}_6\text{OH}$ ; blaue Dreiecke:  $\text{C}_3\text{D}_6\text{OH}$ . Durchgezogene Linie: Beste Anpassung der Arrheniusgleichung (Gl. 6.13;  $\text{C}_3\text{H}_6\text{OH}$  und  $\text{C}_3\text{D}_6\text{OH}$  wurden zusammen berücksichtigt).

Im untersuchten Druckbereich (11 bis 50 bar bei  $\text{C}_3\text{H}_6$  bzw. 11 bis 25 bar bei  $\text{C}_3\text{D}_6$ ) konnte keine Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten festgestellt werden, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten den Hochdruckgrenzwerten entsprechen (siehe dazu aber auch Abschn. 6.3.3).

Der Unterschied zwischen den aus den Experimenten mit  $\text{C}_3\text{H}_6$  und  $\text{C}_3\text{D}_6$  als Reaktionspartner ermittelten Geschwindigkeitskonstanten  $k_{R-6.8}^{\text{exp}}$  ist kleiner als die experimentelle Messungenauigkeit von 30 %. Bei der Rückdissoziation des OH-Propen-Adduktes ( $R_{-6.8}$ ) wird eine C–O-Bindung gebrochen, so dass lediglich ein sekundärer Isotopeneffekt zu erwarten ist. Dieser ist naturgemäß schwach ausgeprägt [19] und kann in den Experimenten der vorliegenden Arbeit nicht aufgelöst werden. Zur Anpassung der Arrheniusgleichung konnten deshalb die Ergebnisse der Experimente mit Propen und Propen-d6 zu

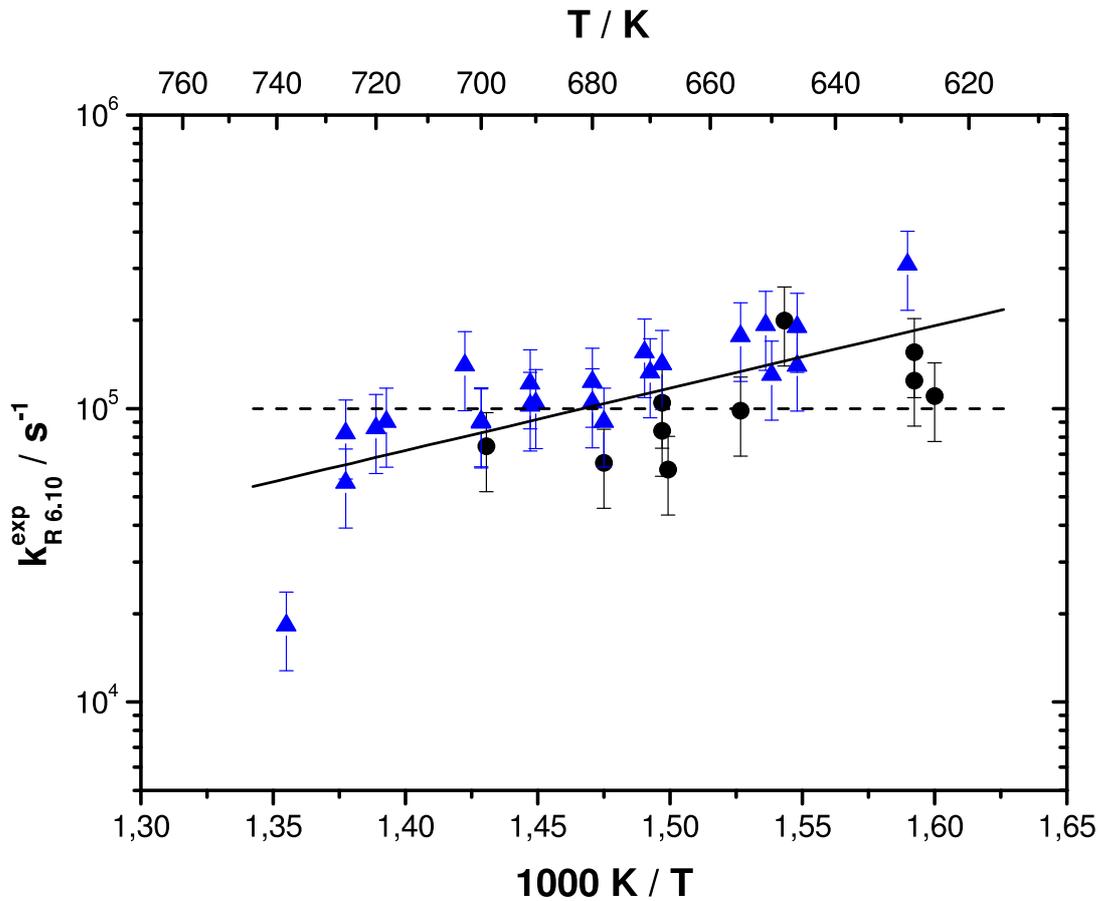


Abbildung 6.4: Experimentelle Ergebnisse für  $k_{R6.10}^{\text{exp}}$ . Schwarze Punkte:  $\text{C}_3\text{H}_6\text{OH}$ ; blaue Dreiecke:  $\text{C}_3\text{D}_6\text{OH}$ . Gestrichelte Linie:  $k_{R6.10}^{\text{exp}} = 1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  (zur Erläuterung siehe Text). Durchgezogene Linie: Beste Anpassung der Arrheniusgleichung (Gl. 6.14;  $\text{C}_3\text{H}_6\text{OH}$  und  $\text{C}_3\text{D}_6\text{OH}$  wurden zusammen berücksichtigt).

einem Datensatz zusammengefasst werden. Dadurch standen für einen größeren Temperaturbereich mehr Daten zur Verfügung und es wurde folgender Zusammenhang erhalten:

$$k_{R-6.8}^{\text{exp}}(T) = 5,66 \times 10^9 \exp\left(-\frac{60,2 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \text{ s}^{-1}. \quad (6.13)$$

Die beobachtete positive Temperaturabhängigkeit von  $k_{R-6.8}^{\text{exp}}$  steht in Übereinstimmung mit der Erwartung für eine unimolekulare Bindungsdissoziation. Der Fehler in der Aktivierungsenergie  $\Delta E_{a,R-6.8}^{\text{exp}}$  wird zu  $\approx 30 \text{ kJ/mol}$  abgeschätzt.

Auch für die Geschwindigkeitskonstante für den irreversiblen Verbrauch an  $\text{C}_3\text{H}_6\text{OH}/\text{C}_3\text{D}_6\text{OH}$ ,  $k_{R6.10}^{\text{exp}}$ , ist kein signifikanter Unterschied zwischen den Ergebnissen der Experi-

mente mit Propen und Propen-d<sub>6</sub> festzustellen. Zur Ermittlung der in Abb. 6.4 gezeigten Arrheniusgleichung wurden aus diesem Grund wie für  $k_{R-6.8}^{\text{exp}}$  die Ergebnisse für die beiden Isotopomere zusammengefasst. Dadurch wurde folgender Ausdruck erhalten:

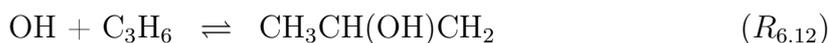
$$k_{R6.10}^{\text{exp}}(T) = 76,0 \exp\left(\frac{40,7 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \text{ s}^{-1}. \quad (6.14)$$

Die Geschwindigkeitskonstante  $k_{R6.10}^{\text{exp}}$  zeigt eine leicht negative Temperaturabhängigkeit, was nicht auf eine unimolekulare Dissoziationsreaktion schließen lässt. Zur weiteren Diskussion dieses Sachverhalts siehe Abschn. 6.3.5.3.

Um die Korrelation zwischen  $k_{R-6.8}^{\text{exp}}$  und  $k_{R6.10}^{\text{exp}}$  bei der Anpassung nach Gl. 6.7 zu überprüfen, wurde die Auswertungsprozedur wie oben erläutert durchgeführt, allerdings wurde zusätzlich auch  $k_{R6.10}^{\text{exp}}$  vorgegeben und variiert. Dabei zeigte sich, dass die Anpassung nach Gl. 6.7 nicht sehr sensitiv auf den tatsächliche Wert von  $k_{R6.10}^{\text{exp}}$  ist, solange die richtige Größenordnung gewählt wird. So führt die zusätzliche Vorgabe eines temperaturunabhängigen Wertes von  $1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  für  $k_{R6.10}^{\text{exp}}$  nicht zu einer signifikanten Änderung der Ergebnisse für  $k_{R-6.8}^{\text{exp}}$ . Bei Vorgabe von einem Wert von  $5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$  oder kleiner für  $k_{R6.10}^{\text{exp}}$  ist die Änderung in den Ergebnissen für  $k_{R-6.8}^{\text{exp}}$  größer als die abgeschätzte Messunsicherheit von 30 %.

### 6.3.3 Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten

Zum Vergleich mit den experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten  $k_{R-6.8}^{\text{exp}}$  und  $k_{R6.10}^{\text{exp}}$  wurden diese Geschwindigkeitskonstanten im Rahmen der vorliegenden Arbeit mit Mastergleichungen berechnet. Dabei wurde versucht, die Beschreibung des Reaktionssystems unter den gegebenen Reaktionsbedingungen möglichst einfach zu halten, um den Rechenaufwand für den Anwender gering zu halten. Als Grundlage der Mastergleichungsrechnungen diente das in Abb. 6.5 gezeigte Potentialdiagramm [114]. Um die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{R-6.8}$  und  $k_{R6.10}$  zu erhalten, wurde der folgende Mechanismus den Mastergleichungsrechnungen zugrunde gelegt:



Wie in der Einleitung dieses Kapitels erwähnt und in Abb. 6.5 zu sehen, ist der erste Schritt bei der Addition des OH-Radikals an die Doppelbindung des Propens die barrierelose Bildung eines  $\pi$ -Komplexes ( $R_{6.4}$ ). Die Stabilisierungsenergie des  $\pi$ -Komplexes

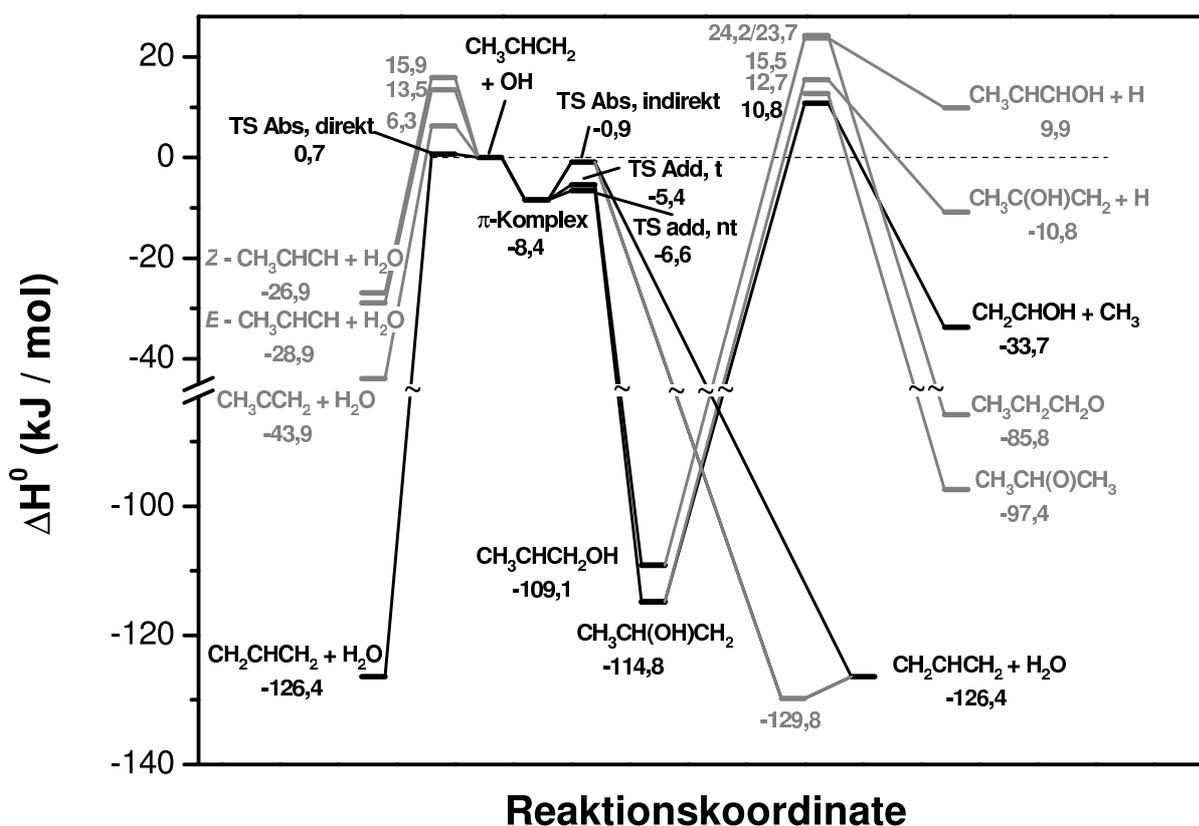


Abbildung 6.5: Potentialdiagramm für die Reaktion  $\text{OH} + \text{C}_3\text{H}_6$  von Szöri [114] berechnet mit der G3MP2-Methode [149] nach Optimierung der Geometrien der stationären Punkte mit BHandHLYP/6-31G(d).

ist mit 8,4 kJ/mol (siehe Abb. 6.5) sehr gering, woraus eine geringe Zustandsdichte im Bereich der Schwellenenergie für die Rückdissoziation resultiert. Dies führt wiederum zu einem großen Wert für die entsprechende spezifische Geschwindigkeitskonstante, so dass extrem hohe Drücke nötig sind, damit sich eine thermische Verteilung des  $\pi$ -Komplexes einstellen kann [117]. Dies ist gleichbedeutend mit einer sehr kurzen Lebensdauer des  $\pi$ -Komplexes. Zur Bildung des OH-Propen-Adduktes vom  $\pi$ -Komplex aus muss ein starrer Übergangszustand überwunden werden, so dass der  $\pi$ -Komplex bevorzugt in die Edukte zerfällt. In Ref. [117] wurde der Einfluss der  $\pi$ -Komplexbildung auf die beobachtbare Geschwindigkeitskonstante bei Temperaturen von 50 bis 600 K untersucht; bei diesen Temperaturen ist die Addition der dominierende Reaktionskanal. Von den Autoren von Ref. [117] wurde gefunden, dass der Einfluss der barrierelosen  $\pi$ -Komplexbildung auf die beobachtbare Geschwindigkeitskonstante mit steigender Temperatur stark abnimmt und bei Temperaturen ab 600 K vernachlässigbar ist. Hat die  $\pi$ -Komplexbildung keinen Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstante der Additionsreaktion, gilt dies auch für die

Rückreaktion, d. h. für die Rückdissoziation des Adduktes. Da alle Experimente der vorliegenden Arbeit bei  $T > 600$  K durchgeführt wurden, stellt die Vernachlässigung des  $\pi$ -Komplexes zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstante für die Rückdissoziation eine zulässige Vereinfachung dar.

Reagiert der  $\pi$ -Komplex weiter zum OH-Propen-Addukt, gibt es zwei Möglichkeiten: Die OH-Gruppe kann an das terminale Kohlenstoffatom (CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>OH) oder an das zentrale Kohlenstoffatom (CH<sub>3</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>) addieren. Das Verzweigungsverhältnis dieser beiden Kanäle ist ungefähr 50:50 [117]. Da sich die beiden Addukte in ihrer Stabilisierungsenergie nur um 5,7 kJ/mol unterscheiden (siehe Abb. 6.5), wurde zur Vereinfachung der Rechnungen nur ein Isomer berücksichtigt. Das nichtterminale Addukt ist das etwas stabilere Isomer und besitzt den energetisch günstigsten Übergangszustand für die Vorwärtsdissoziation (12,9 kJ/mol niedriger als der Übergangszustand für die Vorwärtsdissoziation des terminalen Addukts mit der niedrigsten Schwellenenergie), so dass die Berechnungen für dieses Isomer durchgeführt wurden.

Es handelt sich bei der Reaktion OH + Propen um eine komplexbildende bimolekulare Reaktion, so dass die Mastergleichung für ein chemisch aktiviertes System gelöst werden muss (siehe Kap. 4.3.3.4). Die Mastergleichung kann nur dann mit den in Kap. 4.3.3.4 beschriebenen Methoden gelöst werden, wenn sich der Komplex (in diesem Fall das OH-Propen-Addukt) in einem stationären Zustand befindet. Das Kriterium, ob sich das Reaktionssystem im intermediate oder im final steady state befindet, ist die thermische Lebensdauer  $\tau_{\text{therm}}$  des Komplexes. Um  $\tau_{\text{therm}}$  zu erhalten, wurde zunächst die thermische Mastergleichung unter Berücksichtigung der Zerfallskanäle  $R_{-6.12}$  und  $R_{6.13}$  gelöst. Bei 670 K und 10 bar beträgt  $\tau_{\text{therm}}$  für das nichtterminale Addukt ungefähr 20  $\mu\text{s}$ . Daraus und mit der Zeit bis zum experimentellen Beobachtungsbeginn  $t_{\text{obs}}$  (siehe Abb. 6.2) gilt  $t_{\text{obs}} \geq 0,1 \tau_{\text{therm}}$  [47]. Somit kann angenommen werden, dass sich das Reaktionssystem im final steady state (siehe auch Kap. 4.3.3.4) befindet. In diesem Regime ist die Stoßaktivierung des Adduktes im Gleichgewicht mit dessen Deaktivierung durch Stöße. Für die praktische Umsetzung der Mastergleichungsrechnungen für das chemisch aktivierte Reaktionssystem  $R_{6.12}$  -  $R_{6.13}$  bedeutet dies, dass keine absorbierende Barriere eingeführt werden darf. Die erhaltene Verteilung  $n^s(E; T, p)$  wurde auf eins normiert, um damit nach Gl. 4.49 die Geschwindigkeitskonstanten für die Vorwärts- und Rückdissoziation von CH<sub>3</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub> zu erhalten.

Zur Berechnung der Lennard-Jones-Stoßhäufigkeit  $\omega$  (siehe Kap. 4.3.2) wurde das nichtterminale Addukt (CH<sub>3</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>) durch Propanol angenähert; die folgenden Lennard-Jones-Parameter wurden verwendet [150]:  $\epsilon/k_{\text{B}}(\text{He}) = 10,22$  K,  $\sigma(\text{He}) = 2,551$  Å;

$\epsilon/k_B(\text{Propanol}) = 576,7 \text{ K}$ ,  $\sigma(\text{Propanol}) = 4,549 \text{ \AA}$ . Das in Kap. 4.3.2 beschriebene stepladder-Modell mit detailliertem Gleichgewicht wurde zur Beschreibung der Stoßübergangswahrscheinlichkeit  $P(E', E)$  verwendet. Für  $\Delta E_{\text{SL}} = \langle \Delta E \rangle_d$  wurde ein Wert von  $100 \text{ cm}^{-1}$  gewählt.

Zur Berechnung der spezifischen Geschwindigkeitskonstanten nach Gl. 4.5 konnte für beide Reaktionskanäle die RRKM-Theorie (siehe Kap. 4.2.1) verwendet werden, da beide Übergangszustände einen starren Charakter besitzen. Es sei an dieser Stelle nochmals erwähnt, dass die Bildung des  $\pi$ -Komplexes vernachlässigt wurde, d. h. für die Rückdissoziation des OH-Propen-Adduktes wurde nur der starre Übergangszustand für die Addition berücksichtigt. Die spezifischen Geschwindigkeitskonstanten wurden nicht  $J$ -aufgelöst berechnet, sondern für ein mittleres  $J$ .  $\langle J \rangle$  wurde für die mittlere Temperatur von 670 K aus der Rotationsenergie von  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$  zu  $\langle J \rangle = 50$  abgeschätzt. Niederfrequente Torsionsschwingungen wurden als harmonische Oszillatoren behandelt.

Um die Potentialfläche für  $\text{OH} + \text{C}_3\text{D}_6$  zu erhalten, musste die Nullpunktsschwingungsenergie der stationären Punkte auf der  $\text{C}_3\text{H}_6$ -Fläche korrigiert werden (für die Energien der stationären Punkte siehe Tab. 7.7 im Anhang). Die Mastergleichungsrechnungen konnten dann analog zur obigen Beschreibung durchgeführt werden.

Eine Zusammenfassung der verwendeten Parameter und Moleküldaten ist im Anhang in Tab. 7.8 und 7.9 zu finden.

Die auf die beschriebene Weise berechneten Geschwindigkeitskonstanten  $k_{R-6.12}(T)$  und  $k_{R6.13}(T)$  sind in Abb. 6.8 und 6.12 gezeigt.

In Abb. 6.6 sind neben den spezifischen Geschwindigkeitskonstanten  $k_{R-6.12}(E)$  und  $k_{R6.13}(E)$  auch die Ausgangsverteilung  $f(E)$  und die stationäre Verteilung  $n^s(E)$  bei 760 K und 1 mbar, die aus der Lösung der Mastergleichung für das chemisch aktivierte System resultieren, gezeigt. Zudem sind die aus der Lösung der thermischen Mastergleichung bei 760 K resultierenden Verteilungen  $n^s(E)$  für verschiedene Drücke eingezeichnet. Interessant ist die Tatsache, dass die stationäre Verteilung aus der Mastergleichung für das chemisch aktivierte System schon bei einem Druck von 1 mbar nahezu identisch ist mit der thermischen Verteilung im Hochdruckgrenzfall. Dies hat zur Konsequenz, dass Geschwindigkeitskonstanten für die Rückdissoziation des Adduktes, die durch Untersuchungen am *chemisch aktivierten* Reaktionssystem  $\text{OH} + \text{Propen}$  ermittelt werden, selbst bei niedrigen Drücken dem Hochdruckgrenzwert der thermischen Geschwindigkeitskonstante entsprechen. Im Umkehrschluss darf daraus allerdings nicht die Schlussfolgerung gezogen werden, dass sich das entsprechende *thermische* Reaktionssystem tatsächlich schon bei diesen niedrigen Drücken im Hochdruckbereich befindet.

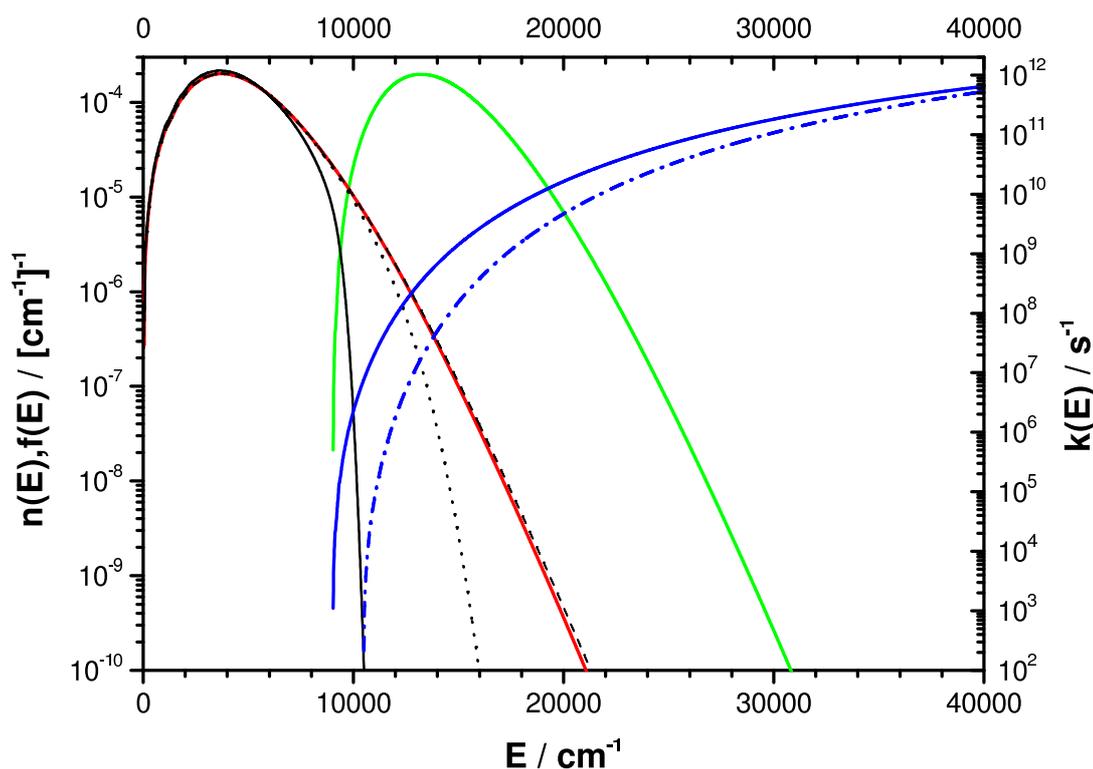


Abbildung 6.6: Zusammenfassung der Ergebnisse der Mastergleichungsrechnungen. Blaue, durchgezogene Linie:  $k_{R_{-6.12}}(E)$ ; blaue, strich-gepunktete Linie:  $k_{R_{6.13}}(E)$ . Grüne, durchgezogene Linie: Ausgangsverteilung  $f(E)$  für 760 K aus der Mastergleichung für chemische Aktivierung. Rote, durchgezogene Linie: stationäre Verteilung  $n^s(E)$  aus der Mastergleichung für chemische Aktivierung bei  $T = 760$  K und  $p = 1$  mbar. Schwarze Linien: Verteilung  $n(E)$  aus der thermischen Mastergleichung bei  $T = 760$  K und  $p = \infty$  (gestrichelt),  $p = 1$  bar (gepunktet) und  $p = 1$  mbar (durchgezogen).

### 6.3.4 Vergleichbarkeit von Experiment und Mastergleichungsrechnungen

Wie im vorangegangenen Abschnitt erwähnt kann das OH-Radikal entweder an das terminale oder das nichtterminale Kohlenstoffatom der Doppelbindung im Propen addieren. Bei den Experimenten der vorliegenden Arbeit kann nicht zwischen der Bildung bzw. Dissoziation des nichtterminalen und des terminalen Adduktes unterschieden werden. In Mechanismus A, der der Auswertungsfunktion zugrunde gelegt wurde, sind die beiden Addukte unter C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OH zusammengefasst. Die experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten stellen somit effektive Geschwindigkeitskonstanten dar. Sie beschreiben die Bildung des Gemisches aus nichtterminalen und terminalem Addukt bzw. die Dis-

soziation aus dem Gemisch heraus. Bevor nun die experimentellen Ergebnisse mit den Resultaten aus den Mastergleichungsrechnungen der vorliegenden Arbeit und von Ref. [117] verglichen werden können, muss der Zusammenhang zwischen effektiver und individueller Geschwindigkeitskonstante geklärt werden.

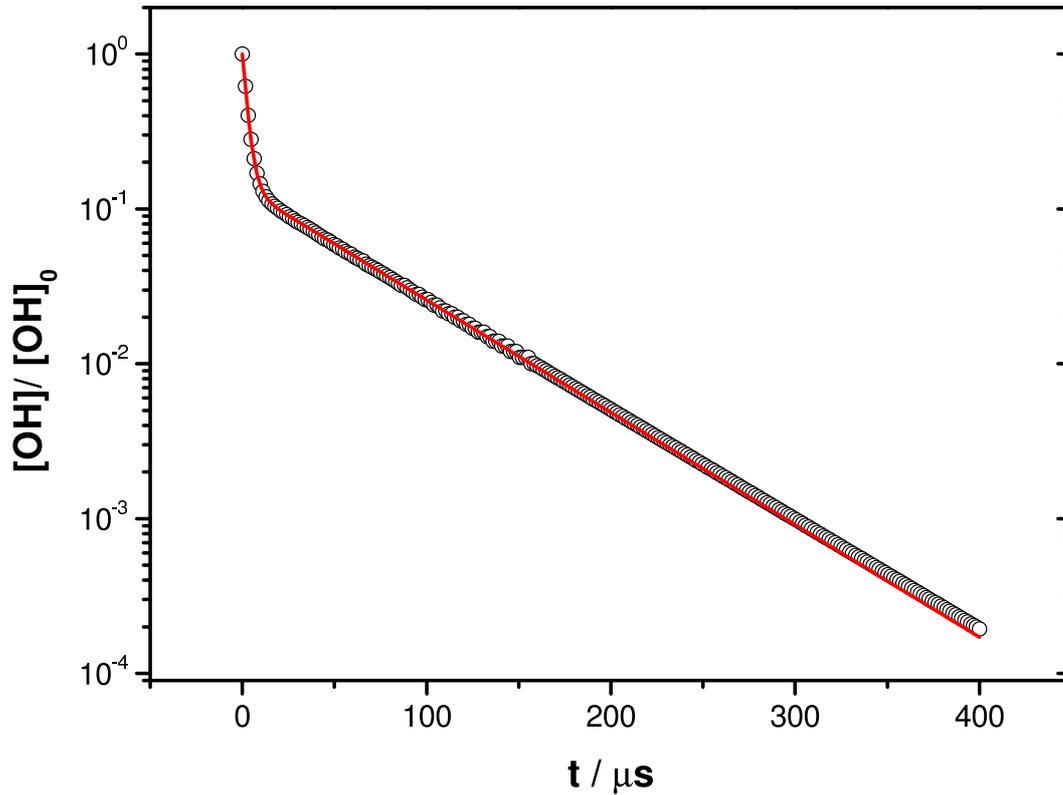
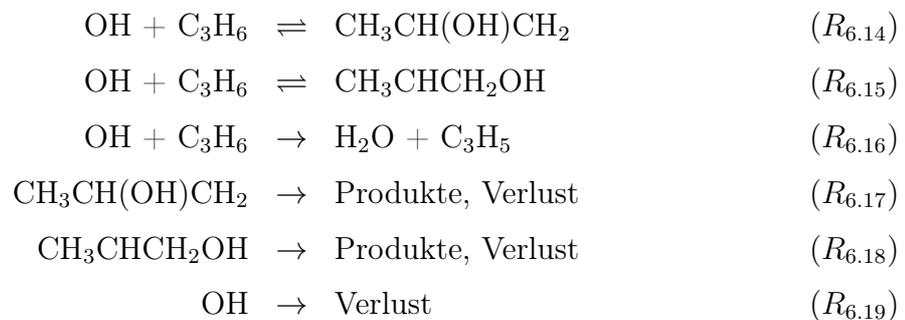


Abbildung 6.7: Auf Grundlage von Mechanismus B ( $R_{6.14} - R_{6.19}$ ) simuliertes Konzentrations-Zeit-Profil (offene Kreise). Die durchgezogene Linie entspricht der besten Anpassung nach Gl. 6.7.

Wird zwischen den beiden möglichen Addukten unterschieden, erweitert sich Mechanismus A folgendermaßen:



Dieser erweiterte Mechanismus wird mit Mechanismus B bezeichnet und gilt analog für OH + C<sub>3</sub>D<sub>6</sub>. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird im Folgenden das nichtterminale Addukt (CH<sub>3</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>) mit NTA und das terminale Addukt (CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>OH) mit TA abgekürzt. Durch Vergleich der differentiellen Zeitgesetze für die OH-Konzentration  $\frac{d[\text{OH}]}{dt}$ , die aus Mechanismus A und aus Mechanismus B folgen, werden folgende Zusammenhänge erhalten:

$$k_{R_{6.8}}^A = k_{R_{6.14}}^B + k_{R_{6.15}}^B, \quad (6.15)$$

$$k_{R_{-6.8}}^A = \frac{k_{R_{-6.14}}^B + \alpha k_{R_{-6.15}}^B}{1 + \alpha}. \quad (6.16)$$

Dabei ist  $\alpha$  ein Faktor, der das Verzweungsverhältnis von NTA zu TA beschreibt, d. h.  $[\text{TA}] = \alpha [\text{NTA}]$ . Da in den Experimenten der vorliegenden Arbeit keine Unterscheidung zwischen NTA und TA gemacht werden kann, ist  $[\text{C}_3\text{H}_6\text{OH}] = [\text{NTA}] + [\text{TA}]$ . Wird  $\frac{d[\text{C}_3\text{H}_6\text{OH}]}{dt}$  mit  $\frac{d[\text{NTA}]}{dt} + \frac{d[\text{TA}]}{dt}$  verglichen, ergibt sich zudem

$$k_{R_{6.10}}^A = \frac{k_{R_{6.17}}^B + \alpha k_{R_{6.18}}^B}{1 + \alpha}. \quad (6.17)$$

Für ein Verzweungsverhältnis von 1:1 folgt  $\alpha = 1$  und damit entsprechen  $k_{R_{-6.8}}^A$  und  $k_{R_{6.10}}^A$  den Mittelwerten der korrespondierenden Geschwindigkeitskonstanten aus Mechanismus B.

In Abb. 6.7 ist ein Konzentrations-Zeit-Profil zu sehen, das durch numerische Integration der differentiellen Zeitgesetze aus Mechanismus B erhalten wurde. Zur Simulation wurden unter den Reaktionsbedingungen der vorliegenden Arbeit realistische Geschwindigkeitskonstanten angenommen:

- $k_{R_{6.14}}^B + k_{R_{6.15}}^B$  wurde aus Ref. [148] entnommen unter der Annahme, dass das Verzweungsverhältnis der Addition zu NTA und zu TA ungefähr 1:1 ist (dies wurde auch in Ref. [117] gefunden).
- $k_{R_{-6.14}}^B$  und  $k_{R_{-6.15}}^B$  wurden aus Ref. [117] entnommen.
- $k_{R_{6.16}}^B$  wurde aus Ref. [123] entnommen.
- $k_{R_{6.17}}^B$  wurde aus den Mastergleichungsrechnungen der vorliegenden Arbeit verwendet;  $k_{R_{6.18}}^B$  wurde kleiner als  $k_{R_{6.17}}^B$  gewählt. Beide Konstanten wurden variiert.
- $k_{R_{6.19}}^B$  wurde wie bei der Auswertung der experimentellen Signale als  $1,8 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$  angenommen.

Die simulierten Profile wurden analog zur Auswertung der experimentellen Profile mit Gl. 6.7 ausgewertet (durchgezogene Linie in Abb. 6.7). Dabei wurden ebenso die Geschwindigkeitskonstanten<sup>2</sup>  $k_{R_{6.8}}^{A'}$ ,  $k_{R_{6.9}}^{A'}$  und  $k_{R_{6.11}}^A$  in Gl. 6.7 vorgegeben und durch Auswertung  $k_{R_{6.8}}^A$  und  $k_{R_{6.10}}^A$  erhalten (siehe auch Abschn. 6.3.1). Die bei der Auswertung vorgegebene Geschwindigkeitskonstante  $k_{R_{6.8}}^{A'}$  wurde nach Gl. 6.15 aus den zur Simulation verwendeten  $k_{R_{6.14}}^B$  und  $k_{R_{6.15}}^B$  berechnet.

Abb. 6.7 zeigt, dass die Auswertung der simulierten Profile unter Annahme eines vereinfachten Mechanismus möglich ist. Durch die Auswertung simulierter Konzentrations-Zeit-Profile bei verschiedenen Temperaturen wurde festgestellt, dass  $k_{R_{6.8}}^A$  und  $k_{R_{6.10}}^A$  gut durch die Mittelwerte der korrespondierenden Geschwindigkeitskonstanten aus Mechanismus B repräsentiert werden:

$$k_{R_{6.8}}^A \approx \frac{k_{R_{6.14}}^B + k_{R_{6.15}}^B}{2}, \quad (6.18)$$

$$k_{R_{6.10}}^A \approx \frac{k_{R_{6.17}}^B + k_{R_{6.18}}^B}{2}. \quad (6.19)$$

Bei der Simulation der Konzentrations-Zeit-Profile zeigte sich, dass die Geschwindigkeitskonstanten für die Vorwärtsdissoziation der Addukte ( $k_{R_{6.17}}^B$  und  $k_{R_{6.18}}^B$ ) für das Abklingen der OH-Konzentration bei langen Reaktionszeiten verantwortlich sind. Wie in Abb. 6.7 zu erkennen, wird durch die Auswertung mit Gl. 6.7 bei Vorgabe von  $k_{R_{6.8}}^{A'}$ ,  $k_{R_{6.9}}^{A'}$  und  $k_{R_{6.11}}^A$  die Konzentrationsabnahme bei langen Reaktionszeiten etwas überschätzt, d. h. für  $k_{R_{6.10}}^A$  werden etwas zu große Werte erhalten. Bei Anpassung einiger experimenteller Profile konnte dies ebenfalls festgestellt werden (allerdings innerhalb der abgeschätzten Messgenauigkeit). Die Ursache hierfür liegt in der Vorgabe der drei Geschwindigkeitskonstanten und der damit verbundenen etwas zu starken Fixierung der Anpassungsfunktion. Eine Auswertung der simulierten Profile war auch ohne Festhalten einer Geschwindigkeitskonstante möglich, wobei das Langzeitverhalten der OH-Konzentration besser beschrieben wird. Da ohne Vorgabe von  $k_{R_{6.8}}^{A'}$ ,  $k_{R_{6.9}}^{A'}$  und  $k_{R_{6.11}}^A$  eine Auswertung der experimentellen Profile nicht möglich war und sich die Beschreibung der OH-Konzentration bei späten Reaktionszeiten innerhalb der Messgenauigkeit bewegte, wurde diese kleine Unzulänglichkeit in Kauf genommen (siehe außerdem Abschn. 6.3.5.3).

---

<sup>2</sup> $k_i' = k_i \times [\text{Propen}]$ .

### 6.3.5 Diskussion und Vergleich mit der Literatur

#### 6.3.5.1 Geschwindigkeitskonstante für C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OH → OH + C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>

**Diskussion der Ergebnisse der Mastergleichungsrechnungen** In diesem Abschnitt sollen zunächst die Ergebnisse der Mastergleichungsrechnungen der vorliegenden Arbeit und Ref. [117] gegenübergestellt werden. In Ref. [117] wurden zeitabhängige Mastergleichungsrechnungen durchgeführt; die Details dieser Berechnungen wurden bereits in der Einleitung dieses Kapitels erläutert. Da im Folgenden ein Vergleich der Ergebnisse von Ref. [117] und den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit erfolgt, soll an dieser Stelle die in Ref. [117] erhaltene Potentialfläche kurz diskutiert werden. Die Energien einiger relevanter stationärer Punkte sind in Tab. 6.2 vergleichend aufgeführt.

Tabelle 6.2: Vergleich der Energien bei 0 K relativ zu OH + C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> für einige stationäre Punkte der Potentialfläche der Reaktion OH + C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> aus Ref. [114] (G3MP2//BHandHLYP/6-31G(d)) und Ref. [117] (RQCISD(T)/cc-pV∞Z//B3LYP/6-311++G(d,p)). \*: in Ref. [117] durch Anpassung an experimentelle Werte erhalten.

	$E_0$ / kJ/mol aus Ref. [114]	$E_0$ / kJ/mol aus Ref. [117]
$\pi$ -Komplex	-8,4	-9,2
ÜZ $\pi$ -Komplex → CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub>	-6,6	-8,0/-10,5*
ÜZ $\pi$ -Komplex → CH <sub>3</sub> CHCH <sub>2</sub> OH	-5,4	-7,5/-10,5*
CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub>	-114,8	-118,2
CH <sub>3</sub> CHCH <sub>2</sub> OH	-109,1	-114,0
ÜZ CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> → CH <sub>2</sub> CHOH + CH <sub>3</sub>	10,8	10,9
ÜZ CH <sub>3</sub> CHCH <sub>2</sub> OH → CH <sub>3</sub> CHCHOH + H	23,7	26,0

In Ref. [117] wurden die Energien für die Übergangszustände für die Reaktion  $\pi$ -Komplex → CH<sub>3</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub> bzw. CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>OH an die experimentellen Ergebnisse für die Geschwindigkeitskonstante der Addition aus Ref. [123] angepasst. Die durch Anpassung erhaltenen Energien sind in Tab. 6.2 mit \* gekennzeichnet; in diesem Fall besitzen die Übergangszustände für die terminale und nichtterminale Addition die gleiche Energie. Da diese beiden Additionskanäle experimentell nicht unterschieden werden können, konn-

ten die Energien der beiden Übergangszustände nicht unabhängig voneinander angepasst werden. Die aus der Anpassung resultierenden Energien für die Übergangszustände liegen unterhalb der Energie des  $\pi$ -Komplexes, die aus den unveränderten quantenchemischen Berechnungen stammt. Es ist aber laut den Autoren von Ref. [117] davon auszugehen, dass die Energie des  $\pi$ -Komplexes kleiner ist als die der Übergangszustände für die terminale und nichtterminale Addition, da diese Relation mit einigen verschiedenen quantenchemischen Methoden gefunden wurde [117]. Da die exakte Energie des  $\pi$ -Komplexes für die Berechnungen in Ref. [117] nicht relevant war, wurde der Frage danach nicht weiter nachgegangen.

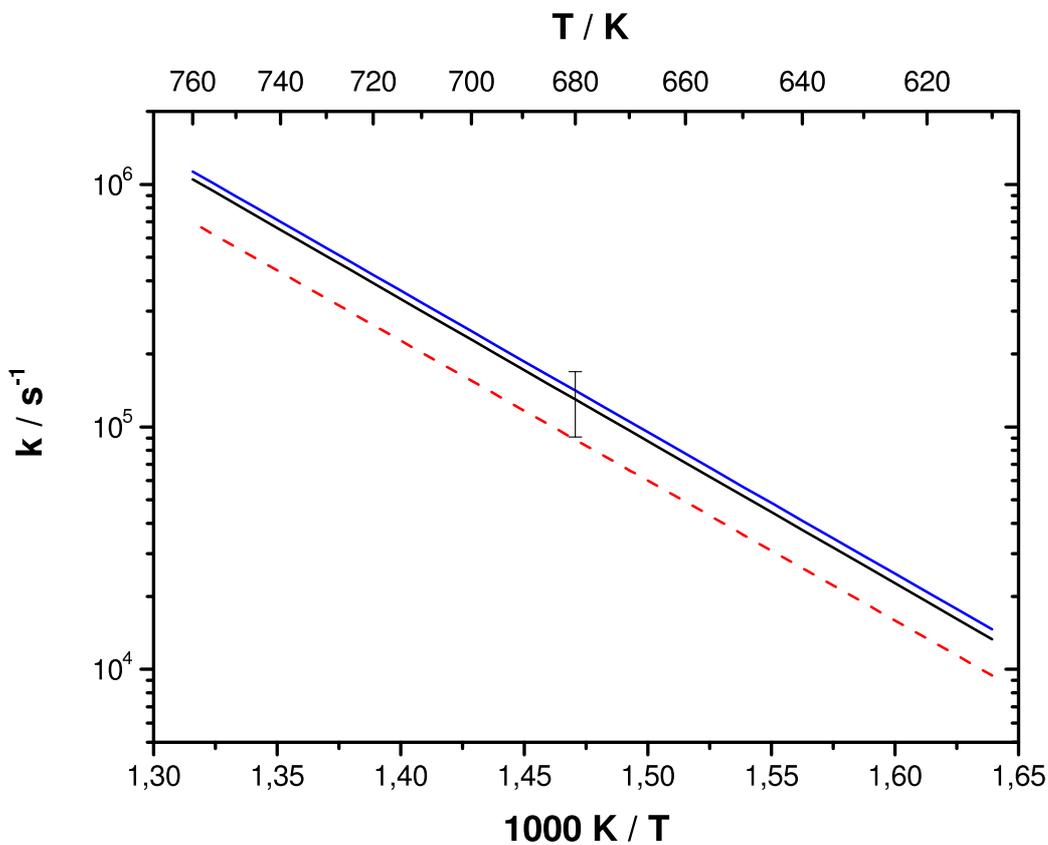


Abbildung 6.8: Vergleich der Geschwindigkeitskonstante für die Rückdissoziation des OH-Propen-Adduktes aus den Mastergleichungsrechnungen der vorliegenden Arbeit und Ref. [117]. Durchgezogene Linien: diese Arbeit,  $k_{R-6.12}$  (nur nichtterminales Addukt berücksichtigt); schwarz:  $C_3H_6OH$ ; blau:  $C_3D_6OH$ ; Fehlerbalken: 30 % (entspricht der abgeschätzten Messungengenauigkeit). Rote, gestrichelte Linie: Ref. [117] (gemittelte Geschwindigkeitskonstante für die Rückdissoziation des nichtterminalen und des terminalen Addukts).

Qualitativ besteht in den für die vorliegende Arbeit relevanten Bereichen eine gute Übereinstimmung des Potentialdiagramms in Abb. 6.5 und den Ergebnissen aus Ref. [117]. In beiden Fällen liegen die Energien der Übergangszustände für  $\pi$ -Komplex  $\rightarrow$  CH<sub>3</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub> bzw. CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>OH unterhalb der Energie der Reaktanten, aber oberhalb der Energie des  $\pi$ -Komplexes. Der wesentliche Unterschied besteht in zusätzlichen Isomerisierungsreaktionen der OH-Propen-Addukte, die in Ref. [117] gefunden wurden. Allerdings ist in beiden Potentialflächen die direkte Vorwärtsdissoziation des nichtterminalen Adduktes (CH<sub>3</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>) zu CH<sub>2</sub>CHOH + CH<sub>3</sub> die Vorwärtsreaktion mit der niedrigsten Schwellenenergie. Ebenso besteht Übereinstimmung darin, dass alle Vorwärtsdissoziationen von CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>OH eine deutlich höhere Schwellenenergie besitzen.

Im Gegensatz zu den aufwendigen Berechnungen in Ref. [117] wurde in der vorliegenden Arbeit versucht, die Beschreibung des Reaktionssystems zu vereinfachen, um den nötigen Rechenaufwand zu verringern. Aus diesem Grund wurde das in Abschn. 6.3.3 gezeigte Reaktionssystem  $R_{6.12}$  bis  $R_{6.13}$  angenommen. Neben der in Abschn. 6.3.3 diskutierten Nichtberücksichtigung der  $\pi$ -Komplexbildung besteht die Vereinfachung darin, dass nur das nichtterminale Addukt berücksichtigt wird. Des Weiteren wurde angenommen, dass sich das Reaktionssystem unter den Reaktionsbedingungen der vorliegenden Arbeit im final steady state befindet (siehe Abschn. 6.3.3), so dass es ausreichte die zeitunabhängige Mastergleichung zu lösen. Zudem wurde die Mastergleichung in der vorliegenden Arbeit für das Reaktionssystem OH + C<sub>3</sub>D<sub>6</sub> gelöst, um einen eventuellen Einfluss der Isotopen-substitution zu erkennen. In Abb. 6.8 ist zu sehen, dass die berechneten Geschwindigkeitskonstanten für die Rückdissoziation der beiden isotopomeren nichtterminalen OH-Propen-Addukte in Einklang mit den experimentellen Beobachtungen (siehe Abb. 6.3) einen sehr schwach ausgeprägten Isotopeneffekt aufweisen. Interessant ist allerdings, dass  $k_{R-6.12, D}(T) > k_{R-6.12, H}(T)$  ist. Wie schon in Abschn. 6.3.2 erwähnt, wird bei der Rückdissoziation des Adduktes eine C–O-Bindung gebrochen, so dass die Wasserstoffisotope nicht direkt an der Reaktion beteiligt sind. Die Schwellenenergie der Rückdissoziation kann für beide Isotopomere in guter Näherung als gleich groß betrachtet werden. Es handelt sich somit um einen sekundären Isotopeneffekt. Wird das Verhältnis der spezifischen Geschwindigkeitskonstanten im Fall eines sekundären Isotopeneffekts betrachtet, wird aufgrund der Erniedrigung der Schwingungsfrequenzen im deuterierten Fall erwartet, dass  $k_H(E) > k_D(E)$  [19]. Für das Verhältnis der thermischen Geschwindigkeitskonstanten ist allerdings der umgekehrte Fall zu erwarten, d. h.  $k_D(T) > k_H(T)$  [19], da nach Gl. 4.4 zur Berechnung von  $k(T)$  eine Mittelung über die Verteilungsfunktion  $n(E)$  erfolgt. Aufgrund der Erniedrigung der Schwingungsfrequenzen der deuterierten Spezies

und der damit verbundenen erhöhten Besetzungsdichte wird der kleinere Wert der spezifischen Geschwindigkeitskonstante für das deuterierte Molekül meist überkompensiert und es resultiert eine größere thermische Geschwindigkeitskonstante [19].

Ein Vergleich der durch die beiden Ansätze der vorliegenden Arbeit und Ref. [117] erhaltenen Ergebnisse für die Geschwindigkeitskonstante für die Rückdissoziation des OH-Propen-Adduktes ist ebenso in Abb. 6.8 gezeigt. Die gestrichelte rote Linie in Abb. 6.8 entspricht gemäß Gl. 6.18 dem Mittelwert aus  $k_{R-6.14}^B$  und  $k_{R-6.15}^B$  aus Ref. [117]. Beim vereinfachten Ansatz der vorliegenden Arbeit wird angenommen, dass ausschließlich das nichtterminale Addukt gebildet wird, so dass die Geschwindigkeitskonstante für dessen Rückdissoziation ( $k_{R-6.12}$ ) direkt mit dem Mittelwert aus  $k_{R-6.14}^B$  und  $k_{R-6.15}^B$  aus Ref. [117] verglichen werden kann. Die Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der beiden Ansätze ist – wie in Abb. 6.8 zu sehen – gut sowohl bezüglich der Absolutwerte als auch der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante. Der in Abb. 6.8 eingezeichnete Fehlerbalken repräsentiert die für die Experimente der vorliegenden Arbeit abgeschätzten 30 %. Dies soll lediglich veranschaulichen, dass die beiden unterschiedlichen Beschreibungen des Reaktionssystems innerhalb der Messgenauigkeit der Experimente der vorliegenden Arbeit nicht zu unterscheiden sind. Die gute Übereinstimmung mit Ref. [117] zeigt, dass die in der vorliegenden Arbeit gemachten Näherungen und Vereinfachungen zu realistischen Ergebnissen führen. Die Frage nach dem Vorliegen eines final steady state ist für das untersuchte Reaktionssystem vor allem bei Temperaturen um 600 K und 10 bar mit einer thermischen Lebensdauer<sup>3</sup> des nichtterminalen Adduktes von  $\tau_{\text{therm}} \approx 160 \mu\text{s}$  mit Hilfe der Faustregel  $t_{\text{obs}} \geq 0,1 \tau_{\text{therm}}$  [47] mit der Zeit bis zum experimentellen Beobachtungsbeginn  $t_{\text{obs}}$  nicht eindeutig zu beantworten. Die gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der Mastergleichungsrechnungen der vorliegenden Arbeit und den Ergebnissen aus der zeitabhängigen Mastergleichung aus Ref. [117] zeigt, dass die Annahme eines finalen quasistationären Regimes eine adäquate Beschreibung darstellt.

**Vergleich der Ergebnisse der Experimente und Mastergleichungsrechnungen** Im Folgenden sollen die experimentellen Ergebnisse für  $k_{R-6.8}^{\text{exp, A}}$  mit den entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten aus den Mastergleichungsrechnungen verglichen werden. Wie im vorangegangenen Abschnitt und Abschn. 6.3.4 erläutert, muss zum Vergleich mit  $k_{R-6.8}^{\text{exp, A}}$  der Mittelwert aus  $k_{R-6.14}^B$  und  $k_{R-6.15}^B$  aus Ref. [117] und  $k_{R-6.12}$  aus den Mastergleichungsrechnungen der vorliegenden Arbeit herangezogen werden.

<sup>3</sup>Dies wird aus der thermischen Mastergleichung unter Berücksichtigung der Zerfallskanäle  $R_{-6.12}$  und  $R_{6.13}$  erhalten.

Wie in Abb. 6.9 zu sehen, ist die Übereinstimmung der Absolutwerte zwischen den Experimenten und den Mastergleichungsrechnungen befriedigend; vor allem die Experimente oberhalb 630 K werden gut durch die beiden berechneten Geschwindigkeitskonstanten beschrieben. Die Experimente bei ungefähr 625 K werden nicht gut durch die berechneten Geschwindigkeitskonstanten erfasst. Bei diesen Temperaturen zeigen die experimentellen Intensitäts-Zeit-Profile nur einen schwach ausgeprägten biexponentiellen Charakter. Wird ein monoexponentielles Intensitäts-Zeit-Profil mit Gl. 6.7 angepasst, ist das Gleichungssystem, das Gl. 6.7 zugrunde liegt, überbestimmt und die Auswertung deshalb kritisch.

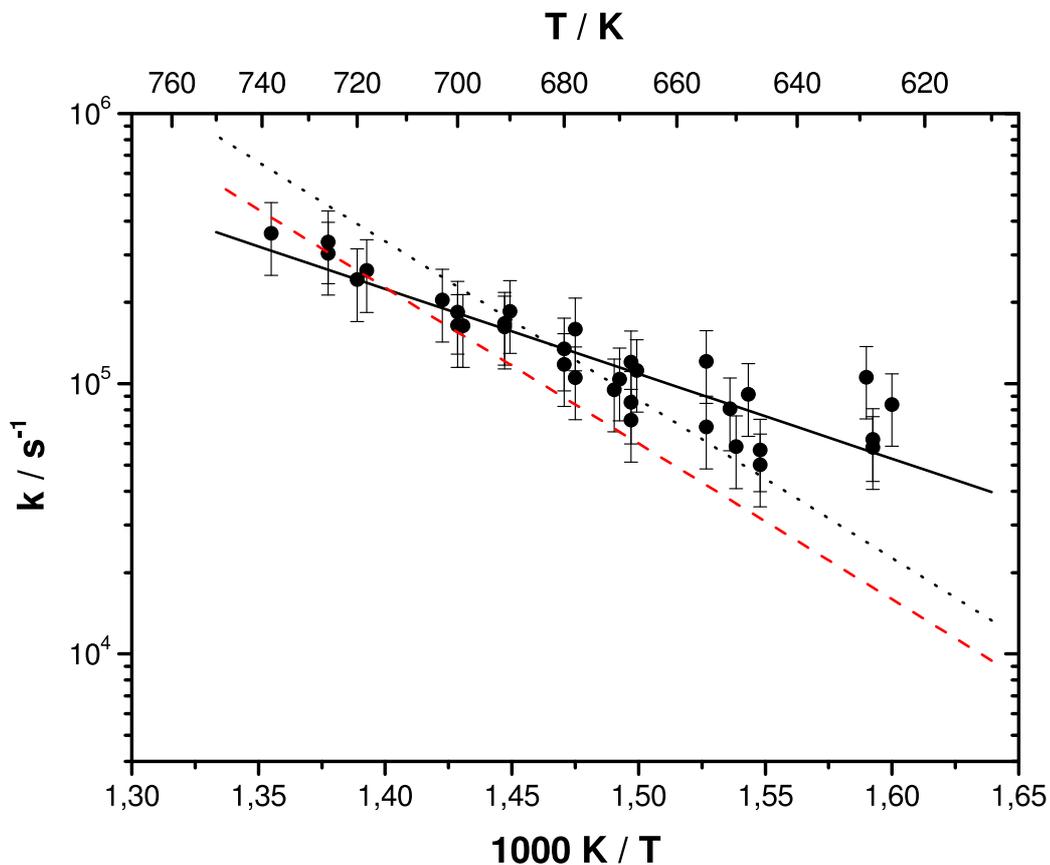


Abbildung 6.9: Vergleich der eff. Geschwindigkeitskonstante für die Rückdissoziation des OH-Propen-Addukts. Schwarze Punkte: experimentelle Ergebnisse der vorliegenden Arbeit  $k_{R-6.8}^{\text{exp, A}}$  (keine Unterscheidung zwischen C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OH und C<sub>3</sub>D<sub>6</sub>OH); Fehlerbalken: 30 %. Schwarze, durchgezogene Linie: beste Anpassung der Arrheniusgleichung (Gl. 6.13). Schwarze, gepunktete Linie:  $k_{R-6.12}(\text{C}_3\text{H}_6\text{OH})$  der vorliegenden Arbeit. Rote, gestrichelte Linie: aus Ergebnissen aus Ref. [117] nach Gl. 6.18 berechnete eff. Geschwindigkeitskonstante.

Die Temperaturabhängigkeit von  $k_{R_{-6.8}}^{\text{exp, A}}$  wird durch die Mastergleichungsrechnungen deutlich überschätzt. Eine Nichtberücksichtigung der Experimente bei 625 K führt allerdings nicht zu einer signifikanten Änderung der Temperaturabhängigkeit. Durch Anpassung einer Arrheniusgleichung an die drei in Abb. 6.9 gezeigten Geschwindigkeitskonstanten werden die folgenden Aktivierungsenergien erhalten:

$$E_{a, R_{-6.8}}^{\text{exp}} = 60,2 \text{ kJ/mol} \quad (6.20)$$

$$E_{a, R_{-6.12}} = 112,3 \text{ kJ/mol} \quad (6.21)$$

$$E_{a, \text{eff, [117]}} = 110,5 \text{ kJ/mol} \quad (6.22)$$

Für  $\Delta E_{a, R_{-6.8}}^{\text{exp}}$  wurde ein Fehler von 30 kJ/mol abgeschätzt, woraus eine maximale experimentelle Aktivierungsenergie  $E_{a, \text{max, } R_{-6.8}}^{\text{exp}}$  von ungefähr 90 kJ/mol resultiert.  $E_{a, \text{max, } R_{-6.8}}^{\text{exp}}$  ist kleiner als die beiden Aktivierungsenergien, die aus den berechneten Geschwindigkeitskonstanten folgt. Die zu groß vorausgesagte Aktivierungsenergie kann ein Hinweis darauf sein, dass die tatsächliche Schwellenenergie niedriger ist als in den Mastergleichungsrechnungen zugrunde gelegt. An dieser Stelle ist zu betonen, dass zur Durchführung der Mastergleichungsrechnungen der vorliegenden Arbeit die aus quantenchemischen Rechnungen erhaltenen Energien ebenso wie andere Parameter nicht an die experimentellen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit angepasst wurden. Unter diesen Voraussetzungen ist die Übereinstimmung von Experiment und Theorie als befriedigend anzusehen.

### Vergleich der Ergebnisse für die Rückdissoziation des nichtterminalen Addukts

Die einzige experimentelle Arbeit, bei der Geschwindigkeitskonstanten für den Zerfall von  $\text{C}_3\text{H}_6\text{OH}$  bestimmt wurden, ist Ref. [137]. Wie schon in der Einleitung dieses Kapitels erwähnt, wurde in dieser Arbeit die Reaktion 2-Propanol + OH bei 750 Torr mittels OH-LIF untersucht. Die vorherrschenden Reaktionskanäle sind dabei die Abstraktionen von Wasserstoffatomen in  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Position zur OH-Gruppe (mit den Geschwindigkeitskonstanten  $k_\alpha$  bzw.  $k_\beta$ ). Im Temperaturbereich  $504 \text{ K} \leq T \leq 600 \text{ K}$  wurden biexponentielle Intensitäts-Zeit-Profile erhalten, zu deren Auswertung ein Mechanismus postuliert wurde, der unter anderem die Dissoziation von  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$  (nichtterminales OH-Propen-Addukt) zu Propen und OH enthält. Diese Reaktion ist identisch mit Reaktion  $R_{-6.12}$  der vorliegenden Arbeit (siehe Abschn. 6.3.3). Zur Vereinfachung der aus dem Mechanismus erhaltenen differentiellen Geschwindigkeitsgesetze wurde in Ref. [137] die Konzentration von Propen, das durch diese Dissoziation gebildet wird, als vernachlässigbar klein angenommen. Für die eigentliche Auswertungsprozedur wurde sowohl die

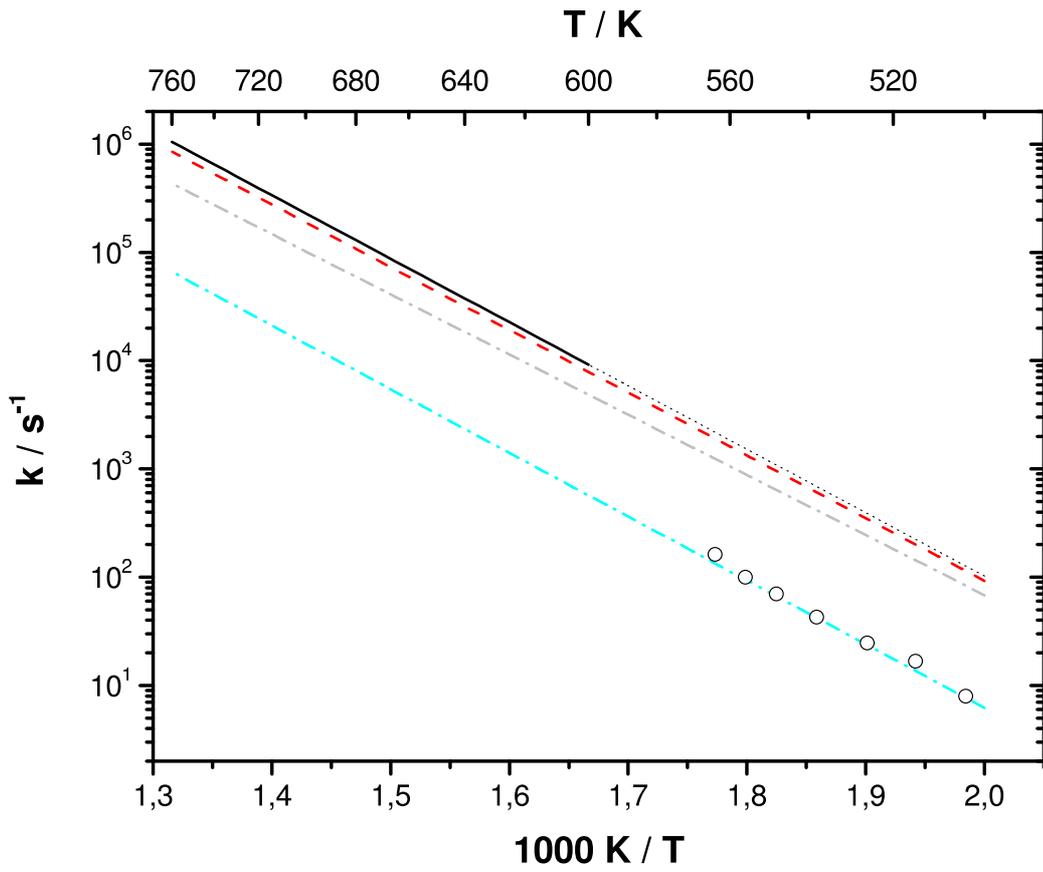


Abbildung 6.10: Vergleich der Ergebnisse für  $k_{R-6.12}$ . Offene Kreise: Experimentelle Ergebnisse aus Ref. [137]; türkisarbene Strich-Punkt-Linie: Extrapolation nach Gl. 6.23 (Ref. [137]); graue Strich-Punkt-Linie: maximale Geschwindigkeitskonstante aus Ref. [137]; schwarze Linie: Ergebnisse der Mastergleichungsrechnungen für  $k_{R-6.12}$  dieser Arbeit; rote, gestrichelte Linie: Ergebnisse der Mastergleichungsrechnungen aus Ref. [117] für  $k_{R-6.12}$ .

Summe  $k_\alpha + k_\beta$  als auch das Verzweigungsverhältnis  $\frac{k_\alpha}{k_\alpha + k_\beta}$  vorgegeben; diese Größen wurden zuvor bei  $293 \text{ K} \leq T \leq 500 \text{ K}$  bestimmt. Die durch Auswertung der biexponentiellen Intensitäts-Zeit-Profile erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten für Reaktion  $R_{-6.12}$  werden durch folgenden Ausdruck beschrieben [137]:

$$k_{R-6.12}(T) = 3,7 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{112,71 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \text{ s}^{-1} . \quad (6.23)$$

Die experimentellen Ergebnisse von Ref. [137] sind in Abb. 6.10 als offene Kreise eingezeichnet. Die türkisarbene Strich-Punkt-Linie zeigt die Extrapolation zu höheren Temperaturen gemäß Gl. 6.23. Die Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der vorliegenden

Arbeit, Ref. [117] und den Ergebnissen von Tully und Dunlop [137] ist bezüglich der Absolutwerte schlecht. Die in Ref. [137] ermittelte Temperaturabhängigkeit und damit die Aktivierungsenergie stimmen hingegen gut mit den Ergebnissen der Mastergleichungsrechnungen überein. Die Autoren von Ref. [137] geben einen sehr großen Fehler für den Vorfaktor ( $\pm 5,2 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ) in Gl. 6.23 an. In Abb. 6.10 ist das Ergebnis aus Ref. [137] mit dem maximalen Vorfaktor von  $8,9 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$  eingezeichnet (hellgraue Strich-Punkt-Linie). Selbst für diesen Fall liegt das Ergebnis von Ref. [137] noch deutlich unter den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit. Für den minimalen Vorfaktor werden physikalisch sinnlose negative Werte für die Geschwindigkeitskonstante  $k_{R-6.12}$  erhalten. Die Autoren von Ref. [137] berichten von einer systematischen Abhängigkeit von  $k_{R-6.12}$  von der eingesetzten 2-Propanol-Konzentration: mit steigender Konzentration nimmt  $k_{R-6.12}$  zu. Dies deutet darauf hin, dass ein systematischer Fehler Einfluss auf die ermittelte Geschwindigkeitskonstante hat und aus diesem Grund die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit vorzuziehen sind.

### 6.3.5.2 Gleichgewichtskonstante

In Ref. [148] wurde die Geschwindigkeitskonstante der OH-Addition an Propen ( $R_{6.8}$ ) bestimmt, aus den Experimenten der vorliegenden Arbeit wurde die Geschwindigkeitskonstante der Rückdissoziation des OH-Propen-Adduktes ( $R_{-6.8}$ ) bestimmt. Aus  $k_{R_{6.8}}^{\text{exp, A}}$  und  $k_{R_{-6.8}}^{\text{exp, A}}$  kann die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion



mit

$$K_{\text{eff, exp}}(T) = \frac{k_{R_{6.8}}^{\text{exp, A}}}{k_{R_{-6.8}}^{\text{exp, A}}} \quad (6.24)$$

berechnet werden. Wie in Abschn. 6.3.4 ausgeführt stellen die experimentell ermittelten  $k_{R_{6.8}}^{\text{exp, A}}$  und  $k_{R_{-6.8}}^{\text{exp, A}}$  effektive Geschwindigkeitskonstanten dar. Die daraus mittels Gl. 6.24 bestimmte Gleichgewichtskonstante stellt somit eine effektive Gleichgewichtskonstante für eine equilibrierte Mischung von nichtterminalem und terminalem Addukt und Propen + OH dar. Diese Gleichgewichtskonstante  $K_{\text{eff, exp}}$  kann durch folgende Arrheniusgleichung beschrieben werden (siehe Abb. 6.11):

$$K_{\text{eff, exp}}(T) = 6,02 \times 10^{-22} \exp\left(\frac{66,9 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \text{ cm}^3. \quad (6.25)$$

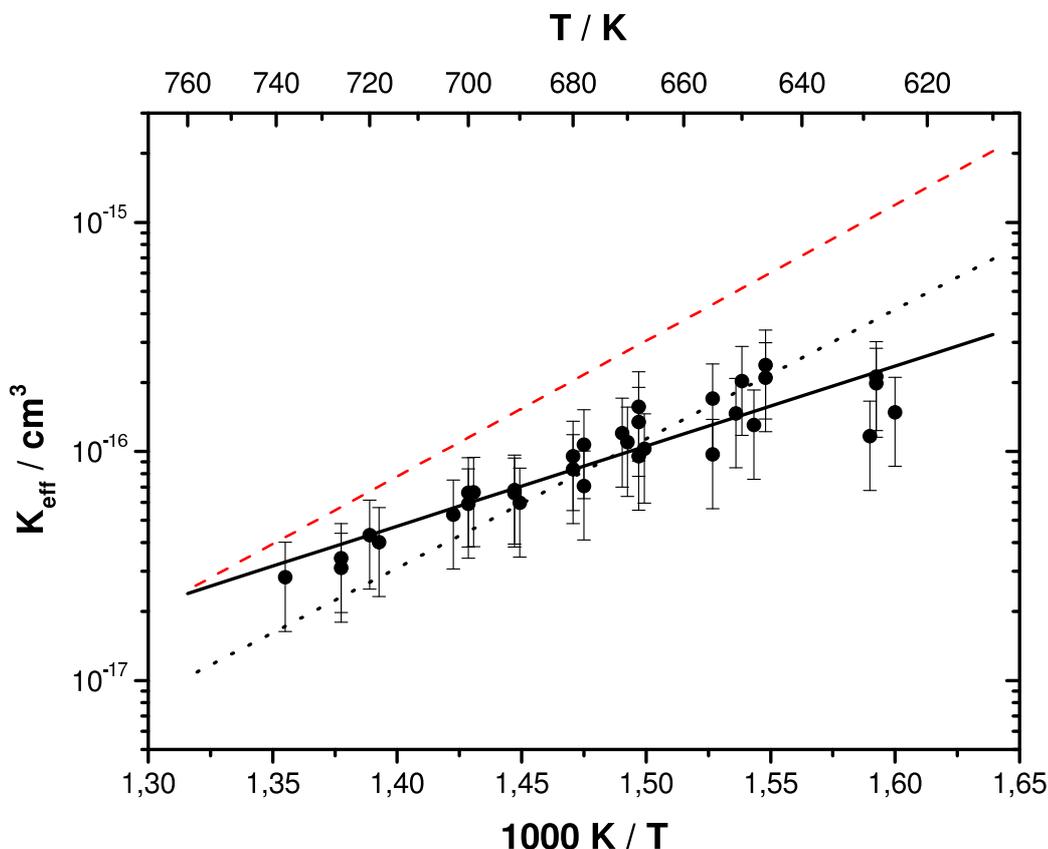


Abbildung 6.11: Effektive Gleichgewichtskonstante für  $\text{OH} + \text{C}_3\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_6\text{OH}$ . Schwarze Punkte:  $K_{\text{eff, exp}}$  (keine Unterscheidung zwischen  $\text{C}_3\text{H}_6$  und  $\text{C}_3\text{D}_6$ ); Fehlerbalken entsprechen 42 % (aus Fehlerfortplanzung). Schwarze, durchgezogene Linie: Anpassung einer Arrheniusgleichung an  $K_{\text{eff, exp}}$  (Gl. 6.25). Rote, gestrichelte Linie:  $K_{\text{eff, theo}} = K_{\text{nt}} + K_{\text{t}}$  aus Ref. [117] ( $\Delta_R H^0_{680 \text{ K}} = -113,4 \text{ kJ/mol}$ ). Schwarze, gepunktete Linie:  $K_{\text{eff, theo}}$  mit  $\Delta_R H^0_{680 \text{ K}} = -108,0 \text{ kJ/mol}$ . Für Erläuterungen siehe Text.

In den Experimenten zur Bestimmung von  $k_{R_{6.8}}^{\text{exp, A}}$  und  $k_{R_{-6.8}}^{\text{exp, A}}$  kann nicht zwischen den beiden möglichen Addukten unterschieden werden, d. h.  $[\text{C}_3\text{H}_6\text{OH}] = [\text{NTA}] + [\text{TA}]$ .<sup>4</sup> Die effektive Gleichgewichtskonstante kann damit durch

$$K_{\text{eff, theo}} = \frac{[\text{NTA}]_{\infty} + [\text{TA}]_{\infty}}{[\text{OH}]_{\infty} [\text{Propen}]_{\infty}} = K_{\text{nt}} + K_{\text{t}} \quad (6.26)$$

<sup>4</sup>NTA bzw. TA bezeichnet wie in Abschn. 6.3.4 das nichtterminale bzw. das terminale Addukt.

ausgedrückt werden.  $K_{\text{nt}}$  bzw.  $K_{\text{t}}$  bezeichnen die Gleichgewichtskonstante für das nicht-terminale ( $R_{6.14}$ ,  $R_{-6.14}$ ) bzw. terminale Gleichgewicht ( $R_{6.15}$ ,  $R_{-6.15}$ ). Durch Einsetzen von  $[\text{TA}] = \alpha [\text{NTA}]$  ergibt sich daraus

$$K_{\text{eff, theo}} = \frac{(1 + \alpha) [\text{NTA}]_{\infty}}{[\text{OH}]_{\infty} [\text{Propen}]_{\infty}}. \quad (6.27)$$

Werden die beiden möglichen Addukte in Reaktion  $R_{6.20}$  berücksichtigt (dies entspricht  $R_{6.14}$ ,  $R_{-6.14}$  und  $R_{6.15}$ ,  $R_{-6.15}$ ), ergibt sich für das differentielle Geschwindigkeitsgesetz für OH bei eingestelltem Gleichgewicht:

$$\frac{d [\text{OH}]}{dt} = - (k_{R_{6.14}}^{\text{B}} + k_{R_{6.15}}^{\text{B}}) [\text{OH}]_{\infty} [\text{Propen}]_{\infty} + k_{R_{-6.14}}^{\text{B}} [\text{NTA}]_{\infty} + k_{R_{-6.15}}^{\text{B}} [\text{TA}]_{\infty} = 0 \quad (6.28)$$

Durch Umformung von Gl. 6.28 und Berücksichtigung von  $[\text{TA}] = \alpha [\text{NTA}]$  ergibt sich

$$\frac{[\text{NTA}]_{\infty}}{[\text{OH}]_{\infty} [\text{Propen}]_{\infty}} = \frac{k_{R_{6.14}}^{\text{B}} + k_{R_{6.15}}^{\text{B}}}{k_{R_{-6.14}}^{\text{B}} + \alpha k_{R_{-6.15}}^{\text{B}}}. \quad (6.29)$$

Einsetzen von Gl. 6.29 in Gl. 6.27 und Vergleich mit den Gl. 6.15 und 6.16 zeigt die Äquivalenz zu Gl. 6.24.

$$\begin{aligned} K_{\text{eff, theo}} &= \frac{k_{R_{6.14}}^{\text{B}} + k_{R_{6.15}}^{\text{B}}}{\frac{k_{R_{-6.14}}^{\text{B}} + \alpha k_{R_{-6.15}}^{\text{B}}}{1 + \alpha}} \\ &= \frac{k_{R_{6.8}}^{\text{exp, A}}}{k_{R_{-6.8}}^{\text{exp, A}}}. \end{aligned} \quad (6.30)$$

Die aus den experimentellen Ergebnissen ermittelten Gleichgewichtskonstanten sind in Abb. 6.11 als schwarze Punkte eingezeichnet. Sowohl für  $k_{R_{6.8}}^{\text{exp, A}}$  als auch für  $k_{R_{-6.8}}^{\text{exp, A}}$  wurde ein Fehler von 30 % abgeschätzt, durch Fehlerfortpflanzung ergibt sich daraus ein Fehler von 42 % für die Gleichgewichtskonstante  $K_{\text{eff, exp}}$ . Die Gleichgewichtskonstanten zeigen eine deutlich negative Temperaturabhängigkeit wie für eine bimolekulare Assoziationsreaktion zu erwarten.

Zur Berechnung der effektiven, theoretischen Gleichgewichtskonstante  $K_{\text{eff, theo}}$  nach Gl. 6.26 wurden  $K_{\text{nt}}$  und  $K_{\text{t}}$  aus Ref. [117] entnommen;  $K_{\text{eff, theo}}$  ist in Abb. 6.11 als rote, gestrichelte Linie eingezeichnet. Die Gleichgewichtskonstanten  $K_{\text{nt}}$  und  $K_{\text{t}}$  in Ref. [117] wurden thermodynamisch aus den Zustandssummen der beteiligten Spezies berechnet. Dabei wurden die niederfrequenten Torsionsschwingungen als gehinderte innere Rotato-

ren nach der Pitzer-Gwinn-Methode [140] behandelt [151]. Abb. 6.11 zeigt, dass die experimentell ermittelten Gleichgewichtskonstanten  $K_{\text{eff, exp}}$  durch  $K_{\text{eff, theo}}$  etwas überschätzt werden; insbesondere die Temperaturabhängigkeit von  $K_{\text{eff, exp}}$  wird durch  $K_{\text{eff, theo}}$  als zu stark vorausgesagt. Es soll an dieser Stelle betont werden, dass  $K_{\text{eff, exp}}$  aus kinetischen Daten berechnet wurde, wohingegen  $K_{\text{eff, theo}}$  aus rein thermodynamischen Überlegungen erhalten wurde und keine Anpassung an die Experimente der vorliegenden Arbeit vorgenommen wurden. Durch die Berücksichtigung der gehinderten inneren Rotatoren ist anzunehmen, dass der entropische Beitrag zu  $K_{\text{nt}}$  und  $K_{\text{t}}$  sehr genau beschrieben wird. Durch Extrapolation von  $K_{\text{eff, theo}}$  für  $T \rightarrow \infty$  wird eine Standard-Reaktionsentropie bei 680 K von  $\Delta_{\text{R}}S_{680 \text{ K}}^0 = -467,3 \text{ J}/(\text{K mol})$  erhalten. Wird  $K_{\text{eff, exp}}$  unter Vorgabe der Standard-Reaktionsentropie angepasst (sog. *third-law*-Analyse; siehe z. B. Ref. [152]), ergibt sich eine Standard-Reaktionsenthalpie bei 680 K von  $\Delta_{\text{R}}H_{680 \text{ K}}^0 = -108,0 \text{ kJ/mol}$ . Dieser Wert liegt nur um ungefähr 5 kJ/mol unter der Standard-Reaktionsenthalpie von  $\Delta_{\text{R}}H_{680 \text{ K}}^0 = -113,4 \text{ kJ/mol}$ , die aus der Anpassung von  $K_{\text{eff, theo}}$  folgt. Die aus der *third-law*-Analyse erhaltene Gleichgewichtskonstante ist in Abb. 6.11 als schwarze, gepunktete Linie eingezeichnet. Die experimentellen Ergebnisse können dadurch gut beschrieben werden. Lediglich bei 625 K wird  $K_{\text{eff, exp}}$  durch die effektive, theoretische Gleichgewichtskonstante mit  $\Delta_{\text{R}}H_{680 \text{ K}}^0 = -108,0 \text{ kJ/mol}$  überschätzt. Dies ist analog zur Beobachtung bei der Geschwindigkeitskonstanten für die Rückdissoziation des Adduktes, siehe deshalb auch die Diskussion in Abschn. 6.3.5.1.

Wird sowohl die Reaktionsentropie als auch die Reaktionsenthalpie an die experimentellen Werte angepasst, pflanzen sich deren recht großen Unsicherheiten fort, so dass die Größen in Gl. 6.25 mit großen Fehlern behaftet sind. Wie oben erläutert ist die aus den Gleichgewichtskonstanten von Ref. [117] ermittelte Reaktionsentropie als recht exakt anzusehen, so dass die Anpassung der experimentellen Daten mit vorgegebener Standard-Reaktionsentropie vorgezogen werden sollte. Damit ergibt sich folgende Parametrisierung der experimentellen Gleichgewichtskonstante  $K_{\text{eff, exp}}$ :

$$K_{\text{eff, exp}}(T) = 3,91 \times 10^{-25} \exp\left(\frac{108,0 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \text{ cm}^3. \quad (6.31)$$

### 6.3.5.3 Geschwindigkeitskonstante für C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OH → Produkte, Verlust

In Abb. 6.12 sind die experimentell ermittelten Ergebnisse für  $k_{R_{6.10}}^{\text{exp, A}}$  zusammen mit den Ergebnissen der Mastergleichungsrechnungen für  $k_{R_{6.13}}$  gezeigt. Dabei beschreibt  $k_{R_{6.10}}^{\text{exp, A}}$  die effektive Geschwindigkeitskonstante für alle irreversiblen Verlustprozesse des OH-

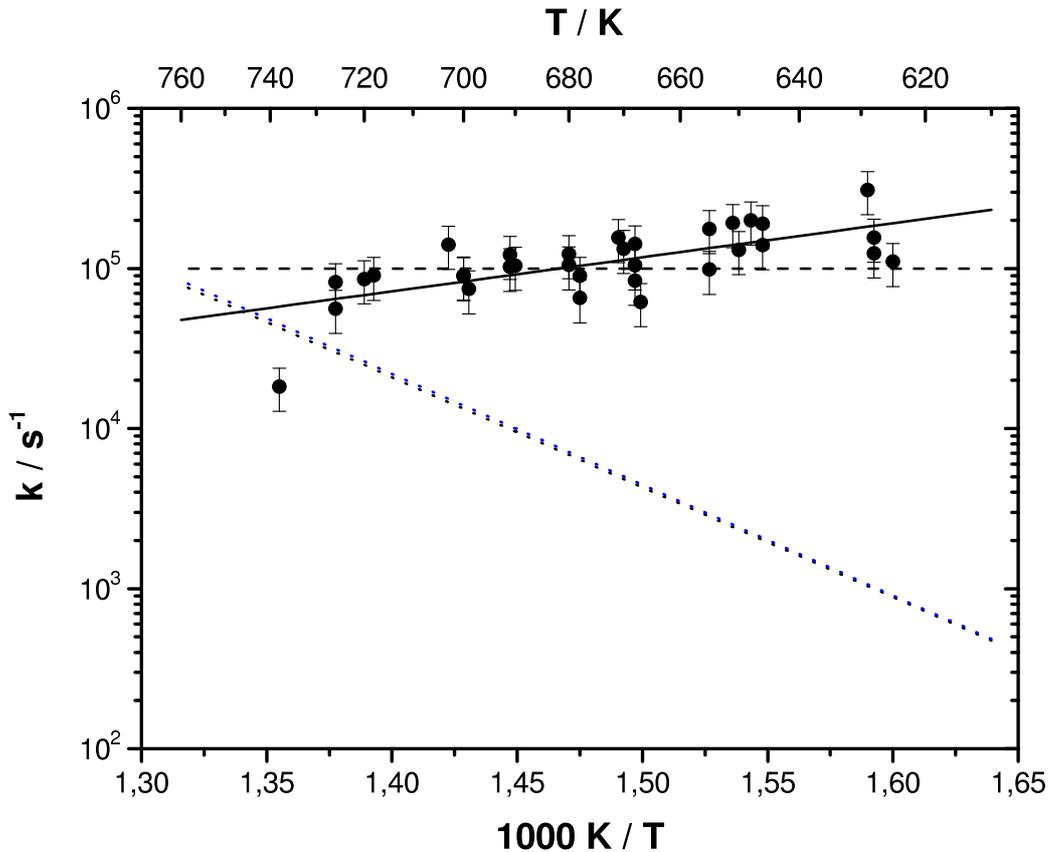


Abbildung 6.12: Gegenüberstellung der experimentellen Ergebnisse für  $k_{R_{6.10}}^{\text{exp, A}}$  und der Ergebnisse aus Mastergleichungsrechnungen für  $k_{R_{6.13}}$  für  $\text{C}_3\text{H}_6\text{OH}$  bzw.  $\text{C}_3\text{D}_6\text{OH}$ . Schwarze Punkte: experimentelle Ergebnisse (keine Unterscheidung zwischen  $\text{C}_3\text{H}_6\text{OH}$  und  $\text{C}_3\text{D}_6\text{OH}$ ). Gepunktete Linien: Ergebnisse aus den Mastergleichungsrechnungen der vorliegenden Arbeit (siehe Abschn. 6.3.3); schwarz:  $\text{C}_3\text{H}_6\text{OH}$ , blau:  $\text{C}_3\text{D}_6\text{OH}$ . Gestrichelte Linie:  $k_{R_{6.10}} = 1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  (zur Erläuterung siehe Abschn. 6.3.2).

Propen-Addukts; mit  $k_{R_{6.13}}$  wird die Geschwindigkeitskonstante für die Vorwärtsdissoziation des nichtterminalen Adduktes zu  $\text{CH}_2\text{CHOH} + \text{CH}_3$  bezeichnet.

Die experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten  $k_{R_{6.10}}^{\text{exp, A}}$  zeigen eine leicht negative Temperaturabhängigkeit. Wie schon in Abschn. 6.3.2 erwähnt kann zur Auswertung der Experimente allerdings auch ein temperaturunabhängiger Wert von  $1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  angenommen werden. Die schwache Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante deutet daraufhin, dass es sich bei den dominierenden Beiträgen zu  $k_{R_{6.10}}^{\text{exp, A}}$  nicht um unimolekulare Prozesse, sondern um bimolekulare Reaktionen des OH-Propen-Adduktes handelt; wahrscheinlich sind dies Reaktionen des Adduktes mit dem Radikalvorläufer und Propen. Diese Beobachtung stimmt gut damit überein, dass die Geschwindigkeitskonstan-

te für Reaktion  $R_{6.13}$  im untersuchten Temperaturbereich deutlich kleiner ist als  $k_{R_{6.10}}^{\text{exp, A}}$  (siehe Abb. 6.12). Zudem besitzt die Reaktion  $R_{6.13}$  eine große Aktivierungsenergie, so dass eine ausgeprägte positive Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante resultiert (siehe Abb. 6.12).

Der energetisch günstigste Übergangszustand für die Vorwärtsdissoziation des terminalen Adduktes liegt ungefähr 13 kJ/mol über dem Übergangszustand für Reaktion  $R_{6.13}$  (siehe dazu das Potentialdiagramm in Abb. 6.5), so dass die Geschwindigkeitskonstante für die Vorwärtsdissoziation des terminalen Adduktes deutlich langsamer ist als für das nichtterminale Addukt. Da selbst die größere der beiden Geschwindigkeitskonstanten für die Vorwärtsdissoziation im untersuchten Temperaturbereich unterhalb  $k_{R_{6.10}}^{\text{exp, A}}$  liegt, ist davon auszugehen, dass Verlustprozesse des Adduktes die Vorwärtsdissoziation überlagern und somit die Geschwindigkeitskonstante für diese Reaktion nicht aus den Experimenten der vorliegenden Arbeit bestimmt werden kann.

In Abb. 6.12 sind die berechneten Geschwindigkeitskonstanten  $k_{R_{6.13}}$  sowohl für die Vorwärtsdissoziation von CH<sub>3</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub> als auch für CD<sub>3</sub>CD(OH)CD<sub>2</sub> gezeigt. Bei Reaktion  $R_{6.13}$  wird eine C–C-Bindung gebrochen, weswegen ebenso wie für  $k_{R_{-6.12}}$  kein gravierender Einfluss der Isotopensubstitution auf die Geschwindigkeitskonstante erwartet wird. Die Ergebnisse der Mastergleichungsrechnungen für die beiden Isotopomere zeigen nahezu keinen Unterschied,  $k_{R_{6.13}}$  für das deuterierte Addukt ist etwas größer als für das nichtdeuterierte Addukt. Dies ist analog zum Verhalten der Geschwindigkeitskonstanten für Reaktion  $R_{-6.12}$ , die Rückdissoziation des Adduktes; zur Erklärung siehe deshalb Abschn. 6.3.5.1.

## 6.4 Zusammenfassung und Ausblick

In Kapitel 6 der vorliegenden Arbeit wurden Experimente zur Kinetik der Reaktion OH + C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> bzw. C<sub>3</sub>D<sub>6</sub> im Temperaturbereich von 625 bis 740 K bei Drücken von 11 bis 50 bar mit Helium als Badgas beschrieben. OH-Radikale wurden durch gepulste Laserphotolyse aus HNO<sub>3</sub> erzeugt und durch LIF nachgewiesen. Die erhaltenen biexponentiellen OH-LIF-Intensitäts-Zeit-Profile wurden auf der Grundlage eines vereinfachten Mechanismus ausgewertet. In diesem vereinfachten Mechanismus wird nicht zwischen den beiden möglichen OH-Propen-Addukten (nichtterminales und terminales Addukt) unterschieden. Es wird die reversible Addition von OH an Propen, die irreversible Reaktion des OH-Propen-Adduktes und diejenige des OH-Radikals berücksichtigt. Die irreversible Re-

aktion des OH-Radikals setzt sich dabei aus der konkurrierenden Abstraktionsreaktion und aus anderen OH-Verlustprozessen zusammen.

Es konnte die effektive Geschwindigkeitskonstante für die Rückdissoziation des Gemisches der OH-Propen-Addukte ermittelt werden. Wie zu erwarten wurde kein Isotopeneffekt für diese Reaktion beobachtet. Zudem konnte eine effektive Gleichgewichtskonstante für die Reaktion  $\text{OH} + \text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{D}_6 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_6\text{OH}/\text{C}_3\text{D}_6\text{OH}$  ermittelt werden. Aufgrund des fehlenden Isotopeneffekts bei der Additionsreaktion bzw. deren Rückreaktion zeigt auch die Gleichgewichtskonstante keinen Isotopeneffekt. Die Geschwindigkeitskonstante für die Vorwärtsdissoziation der OH-Propen-Addukte konnte nicht abgeleitet werden, da diese Reaktion von Verlustprozessen der OH-Propen-Addukte überlagert wurde.

Des Weiteren wurden Mastergleichungsrechnungen auf der Grundlage des vereinfachten Mechanismus durchgeführt. Es wurde angenommen, dass sich das Reaktionssystem unter den gegebenen Reaktionsbedingungen im final steady state befindet, so dass die Lösung der zeitunabhängigen Mastergleichung ausreichend war. Durch Vergleich mit Ref. [117] und den experimentellen Ergebnissen konnte gezeigt werden, dass die vereinfachte und damit mit erheblich geringerem Rechenaufwand verbundene Beschreibung des Reaktionssystems realistische Ergebnisse liefert. Die Übereinstimmung der experimentellen Ergebnisse für die Geschwindigkeitskonstante der Rückdissoziation von  $\text{C}_3\text{H}_6\text{OH}$  mit den Ergebnissen der Mastergleichungsrechnungen der vorliegenden Arbeit und Ref. [117] ist zufriedenstellend. Ebenso wird die aus kinetischen Daten ermittelte effektive Gleichgewichtskonstante befriedigend durch die aus thermodynamischen Überlegungen resultierende effektive Gleichgewichtskonstante aus Ref. [117, 151] wiedergegeben. Durch eine *third-law*-Analyse wurde die Reaktionsenthalpie der Rückdissoziation bestimmt.

Die Temperaturabhängigkeit der effektiven Geschwindigkeitskonstante für die Rückdissoziation wird ebenso wie die Temperaturabhängigkeit der effektiven Gleichgewichtskonstante in parametrisierte Darstellung angegeben.

Eine Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnis (beispielsweise durch Verwendung geeigneter Interferenzfilter zur Unterdrückung des Streulichts des Photolyselaser) in zukünftigen Experimenten zur Kinetik der Reaktion Propen + OH im untersuchten Temperaturbereich könnte die Auswertung biexponentieller Intensitäts-Zeit-Profile verbessern und zu einer geringeren Streuung der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten führen. Ebenso wäre eine erneute Untersuchung der Reaktion OH + 2-Propanol und zusätzlich der Reaktion OH + 1-Propanol bei Temperaturen zwischen 500 und 600 K von Interesse. Aus solchen Experimenten könnten gezielt Informationen zur Kinetik des nichtterminalen und des terminalen OH-Propen-Adduktes erhalten werden.

Am System OH + Propen wurde in der vorliegenden Arbeit durch Vergleich mit theoretischen Berechnungen eine Methodik zur Auswertung experimentell erhaltener, biexponentieller Intensitäts-Zeit-Profile gezeigt. Analog hierzu kann nun versucht werden, die Geschwindigkeitskonstante für die Dissoziation der OH-Alken-Addukte höherer Homologer des Propens experimentell zu bestimmen. Dies ist insbesondere für diejenigen Alkene interessant, für die exakte quantenchemische Berechnungen mit großen Rechenaufwand verbunden sind.

# 7 Anhang

## 7.1 Die Reaktion von NCN mit NO<sub>2</sub>

### 7.1.1 Experimentelle Bedingungen und Ergebnisse

Tabelle 7.1: Zusammenfassung der experimentellen Bedingungen der Experimente bei  $p < 1$  bar und die nach Gl. 5.7 ermittelten Geschwindigkeitskonstanten, sowie die daraus resultierenden Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung.

$T / \text{K}$	$p / \text{mbar}$	$k_{\text{pseudo}}^{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$	$[\text{NO}_2] / \text{cm}^{-3}$	$k_{\text{obs}} / (\text{cm}^3 \text{s}^{-1})$
255	300	$1,72 \times 10^4$	$2,85 \times 10^{16}$	$6,05 \times 10^{-13}$
257	300	$2,18 \times 10^4$	$3,36 \times 10^{16}$	$6,50 \times 10^{-13}$
258	400	$1,94 \times 10^4$	$2,66 \times 10^{16}$	$7,29 \times 10^{-13}$
258	400	$1,94 \times 10^4$	$2,66 \times 10^{16}$	$7,29 \times 10^{-13}$
258	800	$5,01 \times 10^4$	$4,06 \times 10^{16}$	$1,23 \times 10^{-12}$
258	800	$4,38 \times 10^4$	$4,06 \times 10^{16}$	$1,08 \times 10^{-12}$
259	300	$2,43 \times 10^4$	$3,81 \times 10^{16}$	$6,38 \times 10^{-13}$
259	400	$2,77 \times 10^4$	$3,59 \times 10^{16}$	$7,70 \times 10^{-13}$
259	800	$7,10 \times 10^4$	$5,64 \times 10^{16}$	$1,26 \times 10^{-12}$
260	300	$2,88 \times 10^4$	$3,90 \times 10^{16}$	$7,38 \times 10^{-13}$
260	400	$2,39 \times 10^4$	$3,36 \times 10^{16}$	$7,11 \times 10^{-13}$
260	400	$3,00 \times 10^4$	$4,28 \times 10^{16}$	$7,02 \times 10^{-13}$
260	500	$3,16 \times 10^4$	$4,01 \times 10^{16}$	$7,89 \times 10^{-13}$
260	500	$3,51 \times 10^4$	$4,01 \times 10^{16}$	$8,77 \times 10^{-13}$
260	800	$6,04 \times 10^4$	$5,81 \times 10^{16}$	$1,04 \times 10^{-12}$
260	800	$5,49 \times 10^4$	$4,98 \times 10^{16}$	$1,10 \times 10^{-12}$
261	200	$1,30 \times 10^4$	$2,84 \times 10^{16}$	$4,58 \times 10^{-13}$
261	300	$2,08 \times 10^4$	$3,26 \times 10^{16}$	$6,36 \times 10^{-13}$

$T / \text{K}$	$p / \text{mbar}$	$k_{\text{pseudo}}^{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$	$[\text{NO}_2] / \text{cm}^{-3}$	$k_{\text{obs}} / (\text{cm}^3 \text{s}^{-1})$
261	300	$2,44 \times 10^4$	$3,68 \times 10^{16}$	$6,64 \times 10^{-13}$
261	300	$1,38 \times 10^4$	$2,24 \times 10^{16}$	$6,16 \times 10^{-13}$
261	800	$4,74 \times 10^4$	$4,37 \times 10^{16}$	$1,08 \times 10^{-12}$
261	800	$4,92 \times 10^4$	$4,37 \times 10^{16}$	$1,12 \times 10^{-12}$
262	200	$1,46 \times 10^4$	$3,19 \times 10^{16}$	$4,58 \times 10^{-13}$
262	300	$1,80 \times 10^4$	$2,93 \times 10^{16}$	$6,14 \times 10^{-13}$
262	500	$4,34 \times 10^4$	$5,06 \times 10^{16}$	$8,58 \times 10^{-13}$
262	800	$7,24 \times 10^4$	$5,86 \times 10^{16}$	$1,24 \times 10^{-12}$
263	200	$1,47 \times 10^4$	$2,94 \times 10^{16}$	$5,00 \times 10^{-13}$
263	200	$1,51 \times 10^4$	$3,25 \times 10^{16}$	$4,66 \times 10^{-13}$
263	300	$2,19 \times 10^4$	$3,57 \times 10^{16}$	$6,14 \times 10^{-13}$
263	500	$2,95 \times 10^4$	$4,27 \times 10^{16}$	$6,90 \times 10^{-13}$
263	500	$5,14 \times 10^4$	$5,90 \times 10^{16}$	$8,71 \times 10^{-13}$
263	800	$3,88 \times 10^4$	$4,18 \times 10^{16}$	$9,28 \times 10^{-13}$
263	800	$5,19 \times 10^4$	$5,36 \times 10^{16}$	$9,69 \times 10^{-13}$
264	300	$1,78 \times 10^4$	$3,02 \times 10^{16}$	$5,88 \times 10^{-13}$
264	300	$1,99 \times 10^4$	$3,63 \times 10^{16}$	$5,47 \times 10^{-13}$
264	400	$1,94 \times 10^4$	$2,95 \times 10^{16}$	$6,58 \times 10^{-13}$
264	500	$3,16 \times 10^4$	$3,86 \times 10^{16}$	$8,18 \times 10^{-13}$
264	500	$2,89 \times 10^4$	$3,95 \times 10^{16}$	$7,33 \times 10^{-13}$
264	800	$3,94 \times 10^4$	$4,26 \times 10^{16}$	$9,25 \times 10^{-13}$
264	800	$5,35 \times 10^4$	$5,44 \times 10^{16}$	$9,83 \times 10^{-13}$
265	150	$6,56 \times 10^3$	$1,66 \times 10^{16}$	$3,95 \times 10^{-13}$
265	300	$1,33 \times 10^4$	$2,35 \times 10^{16}$	$5,65 \times 10^{-13}$
265	400	$2,39 \times 10^4$	$4,05 \times 10^{16}$	$5,90 \times 10^{-13}$
265	400	$3,09 \times 10^4$	$4,63 \times 10^{16}$	$6,67 \times 10^{-13}$
265	500	$4,05 \times 10^4$	$5,17 \times 10^{16}$	$7,83 \times 10^{-13}$
265	500	$3,37 \times 10^4$	$4,54 \times 10^{16}$	$7,42 \times 10^{-13}$
265	500	$3,48 \times 10^4$	$5,39 \times 10^{16}$	$6,45 \times 10^{-13}$
265	800	$4,75 \times 10^4$	$4,89 \times 10^{16}$	$9,73 \times 10^{-13}$
266	150	$7,83 \times 10^3$	$2,09 \times 10^{16}$	$3,74 \times 10^{-13}$
266	200	$1,25 \times 10^4$	$2,70 \times 10^{16}$	$4,62 \times 10^{-13}$
266	400	$2,46 \times 10^4$	$4,11 \times 10^{16}$	$5,98 \times 10^{-13}$
266	400	$1,86 \times 10^4$	$3,03 \times 10^{16}$	$6,14 \times 10^{-13}$

$T / \text{K}$	$p / \text{mbar}$	$k_{\text{pseudo}}^{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$	$[\text{NO}_2] / \text{cm}^{-3}$	$k_{\text{obs}} / (\text{cm}^3 \text{s}^{-1})$
266	500	$4,45 \times 10^4$	$6,19 \times 10^{16}$	$7,19 \times 10^{-13}$
266	500	$3,27 \times 10^4$	$6,19 \times 10^{16}$	$5,29 \times 10^{-13}$
266	800	$3,96 \times 10^4$	$4,41 \times 10^{16}$	$9,00 \times 10^{-13}$
267	150	$9,60 \times 10^3$	$2,51 \times 10^{16}$	$3,82 \times 10^{-13}$
267	200	$1,35 \times 10^4$	$3,07 \times 10^{16}$	$4,39 \times 10^{-13}$
267	300	$1,78 \times 10^4$	$3,28 \times 10^{16}$	$5,41 \times 10^{-13}$
267	300	$1,20 \times 10^4$	$2,39 \times 10^{16}$	$5,03 \times 10^{-13}$
267	500	$2,00 \times 10^4$	$3,03 \times 10^{16}$	$6,61 \times 10^{-13}$
267	500	$2,58 \times 10^4$	$4,57 \times 10^{16}$	$5,66 \times 10^{-13}$
267	500	$3,19 \times 10^4$	$5,58 \times 10^{16}$	$5,72 \times 10^{-13}$
268	300	$1,93 \times 10^4$	$3,83 \times 10^{16}$	$5,03 \times 10^{-13}$
268	500	$3,46 \times 10^4$	$4,68 \times 10^{16}$	$7,41 \times 10^{-13}$
268	500	$2,65 \times 10^4$	$4,02 \times 10^{16}$	$6,61 \times 10^{-13}$
269	150	$8,34 \times 10^3$	$2,33 \times 10^{16}$	$3,57 \times 10^{-13}$
269	200	$1,91 \times 10^4$	$3,41 \times 10^{16}$	$5,58 \times 10^{-13}$
269	200	$1,43 \times 10^4$	$3,41 \times 10^{16}$	$4,20 \times 10^{-13}$
269	300	$1,21 \times 10^4$	$2,42 \times 10^{16}$	$4,99 \times 10^{-13}$
269	300	$1,70 \times 10^4$	$3,35 \times 10^{16}$	$5,08 \times 10^{-13}$
269	400	$3,05 \times 10^4$	$4,93 \times 10^{16}$	$6,20 \times 10^{-13}$
269	400	$2,42 \times 10^4$	$4,00 \times 10^{16}$	$6,05 \times 10^{-13}$
269	500	$2,05 \times 10^4$	$3,09 \times 10^{16}$	$6,63 \times 10^{-13}$
269	500	$2,86 \times 10^4$	$4,06 \times 10^{16}$	$7,03 \times 10^{-13}$
270	200	$1,18 \times 10^4$	$3,19 \times 10^{16}$	$3,69 \times 10^{-13}$
270	200	$1,03 \times 10^4$	$2,81 \times 10^{16}$	$3,65 \times 10^{-13}$
270	400	$3,24 \times 10^4$	$5,74 \times 10^{16}$	$5,65 \times 10^{-13}$
270	400	$3,14 \times 10^4$	$5,05 \times 10^{16}$	$6,22 \times 10^{-13}$
270	500	$2,37 \times 10^4$	$3,84 \times 10^{16}$	$6,17 \times 10^{-13}$
271	400	$2,31 \times 10^4$	$4,11 \times 10^{16}$	$5,62 \times 10^{-13}$
271	500	$3,19 \times 10^4$	$5,05 \times 10^{16}$	$6,32 \times 10^{-13}$
271	800	$4,00 \times 10^4$	$4,72 \times 10^{16}$	$8,47 \times 10^{-13}$
272	200	$1,48 \times 10^4$	$3,60 \times 10^{16}$	$4,11 \times 10^{-13}$
272	200	$1,41 \times 10^4$	$3,30 \times 10^{16}$	$4,27 \times 10^{-13}$
272	200	$1,13 \times 10^4$	$2,81 \times 10^{16}$	$4,01 \times 10^{-13}$
272	400	$2,24 \times 10^4$	$4,03 \times 10^{16}$	$5,55 \times 10^{-13}$

$T / \text{K}$	$p / \text{mbar}$	$k_{\text{pseudo}}^{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$	$[\text{NO}_2] / \text{cm}^{-3}$	$k_{\text{obs}} / (\text{cm}^3 \text{s}^{-1})$
272	400	$3,22 \times 10^4$	$5,00 \times 10^{16}$	$6,44 \times 10^{-13}$
272	400	$2,19 \times 10^4$	$4,03 \times 10^{16}$	$5,44 \times 10^{-13}$
272	500	$2,96 \times 10^4$	$4,83 \times 10^{16}$	$6,14 \times 10^{-13}$
272	500	$4,40 \times 10^4$	$6,15 \times 10^{16}$	$7,15 \times 10^{-13}$
272	800	$5,13 \times 10^4$	$6,87 \times 10^{16}$	$7,47 \times 10^{-13}$
272	800	$5,28 \times 10^4$	$5,98 \times 10^{16}$	$8,83 \times 10^{-13}$
272	800	$5,12 \times 10^4$	$5,98 \times 10^{16}$	$8,57 \times 10^{-13}$
273	200	$1,07 \times 10^4$	$2,73 \times 10^{16}$	$3,91 \times 10^{-13}$
273	200	$1,19 \times 10^4$	$3,02 \times 10^{16}$	$3,96 \times 10^{-13}$
273	300	$1,24 \times 10^4$	$3,16 \times 10^{16}$	$3,92 \times 10^{-13}$
273	400	$1,66 \times 10^4$	$3,26 \times 10^{16}$	$5,09 \times 10^{-13}$
273	800	$3,85 \times 10^4$	$4,82 \times 10^{16}$	$7,99 \times 10^{-13}$
274	200	$1,45 \times 10^4$	$3,54 \times 10^{16}$	$4,11 \times 10^{-13}$
274	200	$1,34 \times 10^4$	$3,30 \times 10^{16}$	$4,07 \times 10^{-13}$
274	300	$1,71 \times 10^4$	$4,00 \times 10^{16}$	$4,28 \times 10^{-13}$
274	400	$1,69 \times 10^4$	$3,29 \times 10^{16}$	$5,14 \times 10^{-13}$
274	400	$2,67 \times 10^4$	$5,14 \times 10^{16}$	$5,21 \times 10^{-13}$
274	800	$4,05 \times 10^4$	$5,59 \times 10^{16}$	$7,26 \times 10^{-13}$
274	800	$6,98 \times 10^4$	$8,38 \times 10^{16}$	$8,33 \times 10^{-13}$
275	200	$1,24 \times 10^4$	$3,18 \times 10^{16}$	$3,91 \times 10^{-13}$
275	300	$1,97 \times 10^4$	$4,62 \times 10^{16}$	$4,27 \times 10^{-13}$
275	800	$5,59 \times 10^4$	$7,27 \times 10^{16}$	$7,70 \times 10^{-13}$
275	800	$3,97 \times 10^4$	$5,64 \times 10^{16}$	$7,03 \times 10^{-13}$
276	300	$1,25 \times 10^4$	$2,86 \times 10^{16}$	$4,36 \times 10^{-13}$
276	300	$1,21 \times 10^4$	$3,22 \times 10^{16}$	$3,76 \times 10^{-13}$
276	300	$1,50 \times 10^4$	$4,05 \times 10^{16}$	$3,71 \times 10^{-13}$
276	300	$1,59 \times 10^4$	$3,50 \times 10^{16}$	$4,53 \times 10^{-13}$
277	300	$1,88 \times 10^4$	$4,31 \times 10^{16}$	$4,35 \times 10^{-13}$
277	300	$1,50 \times 10^4$	$3,31 \times 10^{16}$	$4,52 \times 10^{-13}$
278	500	$2,48 \times 10^4$	$4,59 \times 10^{16}$	$5,40 \times 10^{-13}$
278	500	$3,21 \times 10^4$	$5,86 \times 10^{16}$	$5,49 \times 10^{-13}$
278	800	$3,21 \times 10^4$	$5,55 \times 10^{16}$	$5,79 \times 10^{-13}$
279	500	$3,36 \times 10^4$	$5,91 \times 10^{16}$	$5,69 \times 10^{-13}$

$T / \text{K}$	$p / \text{mbar}$	$k_{\text{pseudo}}^{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$	$[\text{NO}_2] / \text{cm}^{-3}$	$k_{\text{obs}} / (\text{cm}^3 \text{s}^{-1})$
279	500	$4,07 \times 10^4$	$6,87 \times 10^{16}$	$5,92 \times 10^{-13}$
279	800	$5,52 \times 10^4$	$8,18 \times 10^{16}$	$6,75 \times 10^{-13}$
279	800	$4,26 \times 10^4$	$6,77 \times 10^{16}$	$6,30 \times 10^{-13}$
279	800	$5,41 \times 10^4$	$8,18 \times 10^{16}$	$6,62 \times 10^{-13}$
279	800	$3,38 \times 10^4$	$5,60 \times 10^{16}$	$6,04 \times 10^{-13}$
280	200	$1,13 \times 10^4$	$3,36 \times 10^{16}$	$3,37 \times 10^{-13}$
280	200	$1,36 \times 10^4$	$3,71 \times 10^{16}$	$3,68 \times 10^{-13}$
280	500	$2,43 \times 10^4$	$4,64 \times 10^{16}$	$5,23 \times 10^{-13}$
280	500	$2,21 \times 10^4$	$4,47 \times 10^{16}$	$4,95 \times 10^{-13}$
280	500	$2,92 \times 10^4$	$5,73 \times 10^{16}$	$5,10 \times 10^{-13}$
281	200	$1,42 \times 10^4$	$3,89 \times 10^{16}$	$3,65 \times 10^{-13}$
281	200	$1,44 \times 10^4$	$3,89 \times 10^{16}$	$3,71 \times 10^{-13}$
281	200	$1,34 \times 10^4$	$3,65 \times 10^{16}$	$3,68 \times 10^{-13}$
281	500	$3,87 \times 10^4$	$6,72 \times 10^{16}$	$5,76 \times 10^{-13}$
281	500	$3,66 \times 10^4$	$6,72 \times 10^{16}$	$5,45 \times 10^{-13}$
281	500	$3,18 \times 10^4$	$5,76 \times 10^{16}$	$5,52 \times 10^{-13}$
282	200	$1,11 \times 10^4$	$3,28 \times 10^{16}$	$3,38 \times 10^{-13}$
282	300	$1,35 \times 10^4$	$3,22 \times 10^{16}$	$4,20 \times 10^{-13}$
282	500	$2,43 \times 10^4$	$4,50 \times 10^{16}$	$5,40 \times 10^{-13}$
283	300	$2,00 \times 10^4$	$4,74 \times 10^{16}$	$4,22 \times 10^{-13}$
283	300	$1,98 \times 10^4$	$4,74 \times 10^{16}$	$4,17 \times 10^{-13}$
283	300	$1,69 \times 10^4$	$4,10 \times 10^{16}$	$4,13 \times 10^{-13}$
284	300	$1,31 \times 10^4$	$3,23 \times 10^{16}$	$4,06 \times 10^{-13}$
284	300	$1,58 \times 10^4$	$4,11 \times 10^{16}$	$3,85 \times 10^{-13}$
293	150	$3,45 \times 10^3$	$2,21 \times 10^{16}$	$1,56 \times 10^{-13}$
293	150	$3,67 \times 10^3$	$2,41 \times 10^{16}$	$1,53 \times 10^{-13}$
293	150	$4,27 \times 10^3$	$2,65 \times 10^{16}$	$1,61 \times 10^{-13}$
293	150	$4,77 \times 10^3$	$2,65 \times 10^{16}$	$1,80 \times 10^{-13}$
293	150	$4,31 \times 10^3$	$2,49 \times 10^{16}$	$1,73 \times 10^{-13}$
293	150	$3,54 \times 10^3$	$2,49 \times 10^{16}$	$1,42 \times 10^{-13}$
293	200	$7,89 \times 10^3$	$4,47 \times 10^{16}$	$1,76 \times 10^{-13}$
293	200	$5,44 \times 10^3$	$3,01 \times 10^{16}$	$1,81 \times 10^{-13}$
293	200	$5,86 \times 10^3$	$3,50 \times 10^{16}$	$1,68 \times 10^{-13}$
293	200	$6,76 \times 10^3$	$3,93 \times 10^{16}$	$1,72 \times 10^{-13}$

$T / \text{K}$	$p / \text{mbar}$	$k_{\text{pseudo}}^{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$	$[\text{NO}_2] / \text{cm}^{-3}$	$k_{\text{obs}} / (\text{cm}^3 \text{s}^{-1})$
293	200	$8,20 \times 10^3$	$4,79 \times 10^{16}$	$1,71 \times 10^{-13}$
293	200	$7,74 \times 10^3$	$4,47 \times 10^{16}$	$1,73 \times 10^{-13}$
293	200	$5,30 \times 10^3$	$3,01 \times 10^{16}$	$1,76 \times 10^{-13}$
293	200	$4,20 \times 10^3$	$2,46 \times 10^{16}$	$1,71 \times 10^{-13}$
293	200	$4,79 \times 10^3$	$2,77 \times 10^{16}$	$1,73 \times 10^{-13}$
293	200	$5,72 \times 10^3$	$3,50 \times 10^{16}$	$1,63 \times 10^{-13}$
293	200	$6,31 \times 10^3$	$3,50 \times 10^{16}$	$1,80 \times 10^{-13}$
293	200	$4,78 \times 10^3$	$2,59 \times 10^{16}$	$1,84 \times 10^{-13}$
293	300	$8,69 \times 10^3$	$4,35 \times 10^{16}$	$2,00 \times 10^{-13}$
293	300	$1,63 \times 10^4$	$5,31 \times 10^{16}$	$3,07 \times 10^{-13}$
293	300	$1,41 \times 10^4$	$4,40 \times 10^{16}$	$3,20 \times 10^{-13}$
293	300	$9,51 \times 10^3$	$3,90 \times 10^{16}$	$2,44 \times 10^{-13}$
293	300	$8,03 \times 10^3$	$4,35 \times 10^{16}$	$1,85 \times 10^{-13}$
293	300	$9,94 \times 10^3$	$3,90 \times 10^{16}$	$2,55 \times 10^{-13}$
293	300	$1,03 \times 10^4$	$3,90 \times 10^{16}$	$2,65 \times 10^{-13}$
293	300	$1,59 \times 10^4$	$5,05 \times 10^{16}$	$3,14 \times 10^{-13}$
293	300	$1,16 \times 10^4$	$3,99 \times 10^{16}$	$2,91 \times 10^{-13}$
293	300	$1,28 \times 10^4$	$3,99 \times 10^{16}$	$3,22 \times 10^{-13}$
293	300	$5,90 \times 10^3$	$3,12 \times 10^{16}$	$1,89 \times 10^{-13}$
293	300	$1,67 \times 10^4$	$5,31 \times 10^{16}$	$3,15 \times 10^{-13}$
293	300	$7,97 \times 10^3$	$3,85 \times 10^{16}$	$2,07 \times 10^{-13}$
293	300	$1,61 \times 10^4$	$5,05 \times 10^{16}$	$3,20 \times 10^{-13}$
293	300	$1,65 \times 10^4$	$5,31 \times 10^{16}$	$3,11 \times 10^{-13}$
293	300	$6,36 \times 10^3$	$3,12 \times 10^{16}$	$2,04 \times 10^{-13}$
293	300	$6,46 \times 10^3$	$3,11 \times 10^{16}$	$2,08 \times 10^{-13}$
293	300	$7,53 \times 10^3$	$3,31 \times 10^{16}$	$2,28 \times 10^{-13}$
293	300	$8,60 \times 10^3$	$3,85 \times 10^{16}$	$2,23 \times 10^{-13}$
293	300	$5,90 \times 10^3$	$3,12 \times 10^{16}$	$1,89 \times 10^{-13}$
293	300	$6,36 \times 10^3$	$3,99 \times 10^{16}$	$1,59 \times 10^{-13}$
293	300	$7,53 \times 10^3$	$3,99 \times 10^{16}$	$1,89 \times 10^{-13}$
293	300	$6,93 \times 10^3$	$3,11 \times 10^{16}$	$2,23 \times 10^{-13}$
293	300	$7,85 \times 10^3$	$3,95 \times 10^{16}$	$1,99 \times 10^{-13}$
293	300	$8,25 \times 10^3$	$3,95 \times 10^{16}$	$2,09 \times 10^{-13}$
293	300	$6,36 \times 10^3$	$3,12 \times 10^{16}$	$2,04 \times 10^{-13}$

$T / \text{K}$	$p / \text{mbar}$	$k_{\text{pseudo}}^{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$	$[\text{NO}_2] / \text{cm}^{-3}$	$k_{\text{obs}} / (\text{cm}^3 \text{s}^{-1})$
293	300	$9,51 \times 10^3$	$3,90 \times 10^{16}$	$2,44 \times 10^{-13}$
293	300	$8,49 \times 10^3$	$3,95 \times 10^{16}$	$2,15 \times 10^{-13}$
293	300	$1,03 \times 10^4$	$3,90 \times 10^{16}$	$2,65 \times 10^{-13}$
293	300	$1,73 \times 10^4$	$5,65 \times 10^{16}$	$3,06 \times 10^{-13}$
293	300	$1,93 \times 10^4$	$5,65 \times 10^{16}$	$3,41 \times 10^{-13}$
293	300	$1,90 \times 10^4$	$5,65 \times 10^{16}$	$3,36 \times 10^{-13}$
293	400	$1,00 \times 10^4$	$4,38 \times 10^{16}$	$2,29 \times 10^{-13}$
293	400	$2,16 \times 10^4$	$8,67 \times 10^{16}$	$2,49 \times 10^{-13}$
293	400	$1,28 \times 10^4$	$5,09 \times 10^{16}$	$2,52 \times 10^{-13}$
293	400	$2,11 \times 10^4$	$6,82 \times 10^{16}$	$3,09 \times 10^{-13}$
293	400	$1,30 \times 10^4$	$5,35 \times 10^{16}$	$2,42 \times 10^{-13}$
293	400	$8,47 \times 10^3$	$3,42 \times 10^{16}$	$2,48 \times 10^{-13}$
293	400	$1,15 \times 10^4$	$4,38 \times 10^{16}$	$2,63 \times 10^{-13}$
293	400	$1,67 \times 10^4$	$6,82 \times 10^{16}$	$2,46 \times 10^{-13}$
293	500	$1,64 \times 10^4$	$6,37 \times 10^{16}$	$2,58 \times 10^{-13}$
293	500	$1,44 \times 10^4$	$5,43 \times 10^{16}$	$2,66 \times 10^{-13}$
293	500	$1,20 \times 10^4$	$4,76 \times 10^{16}$	$2,52 \times 10^{-13}$
293	500	$1,17 \times 10^4$	$4,25 \times 10^{16}$	$2,75 \times 10^{-13}$
293	500	$1,79 \times 10^4$	$6,30 \times 10^{16}$	$2,84 \times 10^{-13}$
293	500	$1,42 \times 10^4$	$5,43 \times 10^{16}$	$2,61 \times 10^{-13}$
293	500	$1,06 \times 10^4$	$3,65 \times 10^{16}$	$2,91 \times 10^{-13}$
293	500	$1,54 \times 10^4$	$6,37 \times 10^{16}$	$2,42 \times 10^{-13}$
293	500	$2,39 \times 10^4$	$6,00 \times 10^{16}$	$3,98 \times 10^{-13}$
293	500	$2,44 \times 10^4$	$9,65 \times 10^{16}$	$2,53 \times 10^{-13}$
293	500	$2,51 \times 10^4$	$9,65 \times 10^{16}$	$2,60 \times 10^{-13}$
293	500	$2,71 \times 10^4$	$6,75 \times 10^{16}$	$4,01 \times 10^{-13}$
293	500	$2,58 \times 10^4$	$9,65 \times 10^{16}$	$2,67 \times 10^{-13}$
293	500	$1,68 \times 10^4$	$6,37 \times 10^{16}$	$2,64 \times 10^{-13}$
293	500	$2,78 \times 10^4$	$6,75 \times 10^{16}$	$4,12 \times 10^{-13}$
293	500	$1,78 \times 10^4$	$4,30 \times 10^{16}$	$4,13 \times 10^{-13}$
293	500	$2,05 \times 10^4$	$6,01 \times 10^{16}$	$3,41 \times 10^{-13}$
293	500	$2,62 \times 10^4$	$7,90 \times 10^{16}$	$3,32 \times 10^{-13}$
293	500	$2,44 \times 10^4$	$7,90 \times 10^{16}$	$3,09 \times 10^{-13}$
293	500	$2,72 \times 10^4$	$7,90 \times 10^{16}$	$3,45 \times 10^{-13}$

$T / \text{K}$	$p / \text{mbar}$	$k_{\text{pseudo}}^{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$	$[\text{NO}_2] / \text{cm}^{-3}$	$k_{\text{obs}} / (\text{cm}^3 \text{s}^{-1})$
293	500	$2,23 \times 10^4$	$7,90 \times 10^{16}$	$2,82 \times 10^{-13}$
293	500	$2,37 \times 10^4$	$6,00 \times 10^{16}$	$3,94 \times 10^{-13}$
293	500	$2,79 \times 10^4$	$7,90 \times 10^{16}$	$3,54 \times 10^{-13}$
293	500	$2,94 \times 10^4$	$7,90 \times 10^{16}$	$3,72 \times 10^{-13}$
293	500	$2,24 \times 10^4$	$7,90 \times 10^{16}$	$2,83 \times 10^{-13}$
293	500	$2,49 \times 10^4$	$6,00 \times 10^{16}$	$4,14 \times 10^{-13}$
293	500	$2,14 \times 10^4$	$6,01 \times 10^{16}$	$3,56 \times 10^{-13}$
293	500	$2,42 \times 10^4$	$6,01 \times 10^{16}$	$4,03 \times 10^{-13}$
293	500	$2,26 \times 10^4$	$6,00 \times 10^{16}$	$3,76 \times 10^{-13}$
293	500	$2,91 \times 10^4$	$7,90 \times 10^{16}$	$3,69 \times 10^{-13}$
293	500	$2,36 \times 10^4$	$7,90 \times 10^{16}$	$2,98 \times 10^{-13}$
293	600	$2,39 \times 10^4$	$7,49 \times 10^{16}$	$3,20 \times 10^{-13}$
293	600	$2,89 \times 10^4$	$7,15 \times 10^{16}$	$4,04 \times 10^{-13}$
293	600	$3,21 \times 10^4$	$8,32 \times 10^{16}$	$3,86 \times 10^{-13}$
293	600	$2,05 \times 10^4$	$6,46 \times 10^{16}$	$3,17 \times 10^{-13}$
293	600	$2,46 \times 10^4$	$7,49 \times 10^{16}$	$3,28 \times 10^{-13}$
293	600	$2,21 \times 10^4$	$5,07 \times 10^{16}$	$4,36 \times 10^{-13}$
293	600	$1,91 \times 10^4$	$6,46 \times 10^{16}$	$2,95 \times 10^{-13}$
293	600	$3,28 \times 10^4$	$8,32 \times 10^{16}$	$3,94 \times 10^{-13}$
293	600	$1,73 \times 10^4$	$5,07 \times 10^{16}$	$3,42 \times 10^{-13}$
293	700	$1,98 \times 10^4$	$5,87 \times 10^{16}$	$3,37 \times 10^{-13}$
293	700	$2,11 \times 10^4$	$6,58 \times 10^{16}$	$3,21 \times 10^{-13}$
293	700	$1,69 \times 10^4$	$5,06 \times 10^{16}$	$3,34 \times 10^{-13}$
293	700	$2,34 \times 10^4$	$7,48 \times 10^{16}$	$3,12 \times 10^{-13}$
293	700	$2,45 \times 10^4$	$7,48 \times 10^{16}$	$3,28 \times 10^{-13}$
293	700	$1,83 \times 10^4$	$5,87 \times 10^{16}$	$3,12 \times 10^{-13}$
293	700	$2,39 \times 10^4$	$7,48 \times 10^{16}$	$3,20 \times 10^{-13}$
293	800	$2,45 \times 10^4$	$6,67 \times 10^{16}$	$3,67 \times 10^{-13}$
293	800	$2,58 \times 10^4$	$6,03 \times 10^{16}$	$4,28 \times 10^{-13}$
293	800	$2,43 \times 10^4$	$7,83 \times 10^{16}$	$3,10 \times 10^{-13}$
293	800	$1,89 \times 10^4$	$5,24 \times 10^{16}$	$3,62 \times 10^{-13}$
293	800	$2,68 \times 10^4$	$7,67 \times 10^{16}$	$3,50 \times 10^{-13}$
293	800	$1,98 \times 10^4$	$5,75 \times 10^{16}$	$3,44 \times 10^{-13}$
293	800	$2,41 \times 10^4$	$6,67 \times 10^{16}$	$3,61 \times 10^{-13}$

$T / \text{K}$	$p / \text{mbar}$	$k_{\text{pseudo}}^{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$	$[\text{NO}_2] / \text{cm}^{-3}$	$k_{\text{obs}} / (\text{cm}^3 \text{s}^{-1})$
293	800	$2,57 \times 10^4$	$7,83 \times 10^{16}$	$3,29 \times 10^{-13}$
293	800	$2,36 \times 10^4$	$6,67 \times 10^{16}$	$3,54 \times 10^{-13}$
293	800	$8,32 \times 10^4$	$2,21 \times 10^{17}$	$3,77 \times 10^{-13}$
293	800	$2,00 \times 10^4$	$6,14 \times 10^{16}$	$3,25 \times 10^{-13}$
293	800	$4,93 \times 10^4$	$1,22 \times 10^{17}$	$4,03 \times 10^{-13}$
293	800	$1,94 \times 10^4$	$6,14 \times 10^{16}$	$3,16 \times 10^{-13}$
293	800	$8,89 \times 10^4$	$2,21 \times 10^{17}$	$4,03 \times 10^{-13}$
293	800	$5,80 \times 10^4$	$2,21 \times 10^{17}$	$2,63 \times 10^{-13}$
293	800	$8,30 \times 10^4$	$2,21 \times 10^{17}$	$3,76 \times 10^{-13}$
293	800	$4,14 \times 10^4$	$1,14 \times 10^{17}$	$3,65 \times 10^{-13}$
293	800	$4,05 \times 10^4$	$1,14 \times 10^{17}$	$3,57 \times 10^{-13}$
293	800	$5,98 \times 10^4$	$2,21 \times 10^{17}$	$2,71 \times 10^{-13}$
293	800	$4,63 \times 10^4$	$1,22 \times 10^{17}$	$3,79 \times 10^{-13}$
293	800	$4,54 \times 10^4$	$1,22 \times 10^{17}$	$3,72 \times 10^{-13}$
293	800	$4,97 \times 10^4$	$1,22 \times 10^{17}$	$4,07 \times 10^{-13}$
293	800	$1,99 \times 10^4$	$6,14 \times 10^{16}$	$3,25 \times 10^{-13}$
293	800	$5,49 \times 10^4$	$1,22 \times 10^{17}$	$4,48 \times 10^{-13}$
293	800	$3,83 \times 10^4$	$9,36 \times 10^{16}$	$4,09 \times 10^{-13}$
293	800	$2,67 \times 10^4$	$1,03 \times 10^{17}$	$2,58 \times 10^{-13}$
293	800	$1,86 \times 10^4$	$5,82 \times 10^{16}$	$3,19 \times 10^{-13}$
293	800	$4,21 \times 10^4$	$9,36 \times 10^{16}$	$4,50 \times 10^{-13}$
293	800	$4,68 \times 10^4$	$1,22 \times 10^{17}$	$3,83 \times 10^{-13}$
293	800	$4,54 \times 10^4$	$1,22 \times 10^{17}$	$3,71 \times 10^{-13}$
293	800	$3,94 \times 10^4$	$9,36 \times 10^{16}$	$4,21 \times 10^{-13}$
293	800	$1,59 \times 10^4$	$5,82 \times 10^{16}$	$2,74 \times 10^{-13}$
293	800	$1,99 \times 10^4$	$5,19 \times 10^{16}$	$3,84 \times 10^{-13}$

Tabelle 7.2: Zusammenfassung der experimentellen Bedingungen der Experimente bei  $p > 1$  bar und die nach Gl. 5.7 ermittelten Geschwindigkeitskonstanten, sowie die daraus resultierenden Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung.

$T / \text{K}$	$p / \text{mbar}$	$k_{\text{pseudo}}^{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$	$[\text{NO}_2] / \text{cm}^{-3}$	$k_{\text{obs}} / (\text{cm}^3 \text{s}^{-1})$
293	2000	$1,49 \times 10^4$	$5,72 \times 10^{16}$	$2,61 \times 10^{-13}$
293	2100	$2,02 \times 10^4$	$5,40 \times 10^{16}$	$3,75 \times 10^{-13}$
293	2300	$1,73 \times 10^4$	$6,54 \times 10^{16}$	$2,64 \times 10^{-13}$
293	2350	$2,48 \times 10^4$	$6,01 \times 10^{16}$	$4,12 \times 10^{-13}$
293	2550	$2,10 \times 10^4$	$7,21 \times 10^{16}$	$2,91 \times 10^{-13}$
293	2550	$2,54 \times 10^4$	$6,50 \times 10^{16}$	$3,91 \times 10^{-13}$
293	2800	$2,86 \times 10^4$	$7,11 \times 10^{16}$	$4,03 \times 10^{-13}$
293	2900	$2,35 \times 10^4$	$8,15 \times 10^{16}$	$2,88 \times 10^{-13}$
293	3000	$3,06 \times 10^4$	$7,59 \times 10^{16}$	$4,04 \times 10^{-13}$
293	3150	$2,79 \times 10^4$	$8,80 \times 10^{16}$	$3,17 \times 10^{-13}$
293	3250	$3,08 \times 10^4$	$9,06 \times 10^{16}$	$3,40 \times 10^{-13}$
293	3400	$3,34 \times 10^4$	$9,46 \times 10^{16}$	$3,54 \times 10^{-13}$
293	3650	$3,08 \times 10^4$	$1,01 \times 10^{17}$	$3,05 \times 10^{-13}$
293	3800	$3,12 \times 10^4$	$1,05 \times 10^{17}$	$2,98 \times 10^{-13}$
293	4050	$3,20 \times 10^4$	$1,11 \times 10^{17}$	$2,88 \times 10^{-13}$
293	4150	$3,47 \times 10^4$	$1,14 \times 10^{17}$	$3,05 \times 10^{-13}$
293	4200	$3,57 \times 10^4$	$1,06 \times 10^{17}$	$3,37 \times 10^{-13}$
293	4550	$3,53 \times 10^4$	$1,14 \times 10^{17}$	$3,10 \times 10^{-13}$
293	4550	$2,96 \times 10^4$	$1,24 \times 10^{17}$	$2,39 \times 10^{-13}$
293	4800	$3,92 \times 10^4$	$1,30 \times 10^{17}$	$3,02 \times 10^{-13}$
293	5100	$3,07 \times 10^4$	$1,37 \times 10^{17}$	$2,24 \times 10^{-13}$
293	5500	$4,26 \times 10^4$	$1,47 \times 10^{17}$	$2,90 \times 10^{-13}$
293	5650	$5,31 \times 10^4$	$1,37 \times 10^{17}$	$3,89 \times 10^{-13}$
293	5700	$4,45 \times 10^4$	$1,52 \times 10^{17}$	$2,93 \times 10^{-13}$
293	5850	$4,77 \times 10^4$	$1,56 \times 10^{17}$	$3,07 \times 10^{-13}$
293	5900	$5,21 \times 10^4$	$1,42 \times 10^{17}$	$3,67 \times 10^{-13}$
293	6100	$5,74 \times 10^4$	$1,46 \times 10^{17}$	$3,92 \times 10^{-13}$
293	6200	$3,47 \times 10^4$	$1,51 \times 10^{17}$	$2,30 \times 10^{-13}$
293	6300	$5,92 \times 10^4$	$1,66 \times 10^{17}$	$3,56 \times 10^{-13}$

$T / \text{K}$	$p / \text{mbar}$	$k_{\text{pseudo}}^{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$	$[\text{NO}_2] / \text{cm}^{-3}$	$k_{\text{obs}} / (\text{cm}^3 \text{s}^{-1})$
293	6400	$5,22 \times 10^4$	$1,53 \times 10^{17}$	$3,41 \times 10^{-13}$
293	6500	$6,64 \times 10^4$	$1,71 \times 10^{17}$	$3,88 \times 10^{-13}$
293	6600	$5,36 \times 10^4$	$1,57 \times 10^{17}$	$3,41 \times 10^{-13}$
293	6850	$6,22 \times 10^4$	$1,63 \times 10^{17}$	$3,83 \times 10^{-13}$
293	6900	$7,19 \times 10^4$	$1,80 \times 10^{17}$	$3,99 \times 10^{-13}$
293	6950	$4,19 \times 10^4$	$1,67 \times 10^{17}$	$2,50 \times 10^{-13}$
293	7100	$6,74 \times 10^4$	$1,85 \times 10^{17}$	$3,64 \times 10^{-13}$
293	7400	$4,44 \times 10^4$	$1,77 \times 10^{17}$	$2,51 \times 10^{-13}$
293	7400	$8,05 \times 10^4$	$1,92 \times 10^{17}$	$4,20 \times 10^{-13}$
293	7700	$9,50 \times 10^4$	$1,99 \times 10^{17}$	$4,78 \times 10^{-13}$
293	8050	$6,55 \times 10^4$	$1,91 \times 10^{17}$	$3,43 \times 10^{-13}$
293	8700	$6,94 \times 10^4$	$2,21 \times 10^{17}$	$3,14 \times 10^{-13}$
293	9050	$8,48 \times 10^4$	$2,29 \times 10^{17}$	$3,71 \times 10^{-13}$
293	9250	$8,30 \times 10^4$	$2,33 \times 10^{17}$	$3,56 \times 10^{-13}$
293	9550	$7,99 \times 10^4$	$2,40 \times 10^{17}$	$3,34 \times 10^{-13}$
293	10100	$8,84 \times 10^4$	$2,51 \times 10^{17}$	$3,52 \times 10^{-13}$
293	11100	$1,09 \times 10^5$	$2,72 \times 10^{17}$	$3,99 \times 10^{-13}$
293	11400	$9,96 \times 10^4$	$2,79 \times 10^{17}$	$3,58 \times 10^{-13}$
293	11750	$1,10 \times 10^5$	$2,86 \times 10^{17}$	$3,85 \times 10^{-13}$
293	12050	$1,13 \times 10^5$	$2,92 \times 10^{17}$	$3,86 \times 10^{-13}$
293	12100	$5,88 \times 10^4$	$1,19 \times 10^{17}$	$4,94 \times 10^{-13}$
293	12250	$5,79 \times 10^4$	$1,20 \times 10^{17}$	$4,82 \times 10^{-13}$
293	12500	$6,07 \times 10^4$	$1,23 \times 10^{17}$	$4,96 \times 10^{-13}$
293	13100	$1,39 \times 10^5$	$3,13 \times 10^{17}$	$4,43 \times 10^{-13}$
293	13400	$1,27 \times 10^5$	$3,19 \times 10^{17}$	$3,99 \times 10^{-13}$
293	13650	$1,27 \times 10^5$	$3,24 \times 10^{17}$	$3,92 \times 10^{-13}$
293	14000	$4,17 \times 10^4$	$1,36 \times 10^{17}$	$3,07 \times 10^{-13}$
293	14100	$1,24 \times 10^5$	$3,33 \times 10^{17}$	$3,72 \times 10^{-13}$
293	14200	$4,23 \times 10^4$	$1,38 \times 10^{17}$	$3,08 \times 10^{-13}$
293	14450	$4,23 \times 10^4$	$1,40 \times 10^{17}$	$3,03 \times 10^{-13}$
293	14550	$1,40 \times 10^5$	$3,41 \times 10^{17}$	$4,11 \times 10^{-13}$
293	14650	$4,45 \times 10^4$	$1,42 \times 10^{17}$	$3,14 \times 10^{-13}$
293	14850	$4,25 \times 10^4$	$1,43 \times 10^{17}$	$2,96 \times 10^{-13}$
293	14900	$1,10 \times 10^5$	$3,23 \times 10^{17}$	$3,39 \times 10^{-13}$

$T / \text{K}$	$p / \text{mbar}$	$k_{\text{pseudo}}^{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$	$[\text{NO}_2] / \text{cm}^{-3}$	$k_{\text{obs}} / (\text{cm}^3 \text{s}^{-1})$
293	15000	$1,57 \times 10^5$	$3,50 \times 10^{17}$	$4,49 \times 10^{-13}$
293	15100	$1,02 \times 10^5$	$3,27 \times 10^{17}$	$3,11 \times 10^{-13}$
293	15150	$4,52 \times 10^4$	$1,46 \times 10^{17}$	$3,10 \times 10^{-13}$
293	15350	$1,57 \times 10^5$	$3,57 \times 10^{17}$	$4,39 \times 10^{-13}$
293	15450	$4,77 \times 10^4$	$1,49 \times 10^{17}$	$3,21 \times 10^{-13}$
293	15700	$5,66 \times 10^4$	$1,51 \times 10^{17}$	$3,75 \times 10^{-13}$
293	15750	$1,66 \times 10^5$	$3,64 \times 10^{17}$	$4,57 \times 10^{-13}$
293	15900	$6,85 \times 10^4$	$1,52 \times 10^{17}$	$4,49 \times 10^{-13}$
293	16000	$1,49 \times 10^5$	$3,69 \times 10^{17}$	$4,05 \times 10^{-13}$
293	16100	$7,00 \times 10^4$	$1,54 \times 10^{17}$	$4,54 \times 10^{-13}$
293	16300	$1,75 \times 10^5$	$3,75 \times 10^{17}$	$4,68 \times 10^{-13}$
293	16350	$7,42 \times 10^4$	$1,56 \times 10^{17}$	$4,74 \times 10^{-13}$
293	16550	$7,23 \times 10^4$	$1,58 \times 10^{17}$	$4,58 \times 10^{-13}$
293	16750	$6,97 \times 10^4$	$1,60 \times 10^{17}$	$4,36 \times 10^{-13}$
293	16950	$6,97 \times 10^4$	$1,62 \times 10^{17}$	$4,32 \times 10^{-13}$
293	20900	$6,05 \times 10^4$	$1,95 \times 10^{17}$	$3,11 \times 10^{-13}$
293	21100	$6,05 \times 10^4$	$1,96 \times 10^{17}$	$3,08 \times 10^{-13}$
293	21300	$5,76 \times 10^4$	$1,98 \times 10^{17}$	$2,91 \times 10^{-13}$
293	21450	$6,75 \times 10^4$	$1,99 \times 10^{17}$	$3,39 \times 10^{-13}$
293	21450	$1,03 \times 10^5$	$2,91 \times 10^{17}$	$3,55 \times 10^{-13}$
293	21850	$6,04 \times 10^4$	$2,02 \times 10^{17}$	$2,99 \times 10^{-13}$
293	22000	$6,69 \times 10^4$	$2,04 \times 10^{17}$	$3,29 \times 10^{-13}$
293	22150	$6,28 \times 10^4$	$2,05 \times 10^{17}$	$3,07 \times 10^{-13}$
293	28050	$9,23 \times 10^4$	$2,51 \times 10^{17}$	$3,68 \times 10^{-13}$
293	28200	$9,80 \times 10^4$	$2,52 \times 10^{17}$	$3,89 \times 10^{-13}$
293	28500	$8,25 \times 10^4$	$2,55 \times 10^{17}$	$3,24 \times 10^{-13}$
293	28650	$9,56 \times 10^4$	$2,56 \times 10^{17}$	$3,74 \times 10^{-13}$
293	28850	$1,07 \times 10^5$	$2,57 \times 10^{17}$	$4,16 \times 10^{-13}$
293	29000	$8,74 \times 10^4$	$2,58 \times 10^{17}$	$3,39 \times 10^{-13}$
293	29150	$1,05 \times 10^5$	$2,60 \times 10^{17}$	$4,05 \times 10^{-13}$
293	30900	$8,86 \times 10^4$	$2,73 \times 10^{17}$	$3,25 \times 10^{-13}$
293	31050	$1,19 \times 10^5$	$2,74 \times 10^{17}$	$4,36 \times 10^{-13}$
293	31450	$1,06 \times 10^5$	$2,77 \times 10^{17}$	$3,84 \times 10^{-13}$
293	31700	$1,07 \times 10^5$	$2,79 \times 10^{17}$	$3,85 \times 10^{-13}$

$T / \text{K}$	$p / \text{mbar}$	$k_{\text{pseudo}}^{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$	$[\text{NO}_2] / \text{cm}^{-3}$	$k_{\text{obs}} / (\text{cm}^3 \text{s}^{-1})$
293	31850	$1,01 \times 10^5$	$2,80 \times 10^{17}$	$3,61 \times 10^{-13}$
293	32050	$1,03 \times 10^5$	$2,81 \times 10^{17}$	$3,68 \times 10^{-13}$
293	35050	$9,74 \times 10^4$	$3,03 \times 10^{17}$	$3,21 \times 10^{-13}$
293	35300	$1,59 \times 10^5$	$3,05 \times 10^{17}$	$5,20 \times 10^{-13}$
293	35600	$1,13 \times 10^5$	$3,07 \times 10^{17}$	$3,70 \times 10^{-13}$
293	35850	$1,28 \times 10^5$	$3,09 \times 10^{17}$	$4,14 \times 10^{-13}$
293	36150	$1,42 \times 10^5$	$3,11 \times 10^{17}$	$4,56 \times 10^{-13}$
293	37050	$2,28 \times 10^5$	$3,18 \times 10^{17}$	$7,18 \times 10^{-13}$
293	37250	$1,37 \times 10^5$	$3,19 \times 10^{17}$	$4,29 \times 10^{-13}$
293	37500	$1,66 \times 10^5$	$3,21 \times 10^{17}$	$5,19 \times 10^{-13}$
329	8200	$5,35 \times 10^4$	$1,93 \times 10^{17}$	$2,77 \times 10^{-13}$
329	8450	$4,80 \times 10^4$	$1,99 \times 10^{17}$	$2,41 \times 10^{-13}$
330	8000	$4,73 \times 10^4$	$1,88 \times 10^{17}$	$2,51 \times 10^{-13}$
331	7800	$4,80 \times 10^4$	$1,83 \times 10^{17}$	$2,62 \times 10^{-13}$
340	13800	$1,01 \times 10^5$	$3,16 \times 10^{17}$	$3,21 \times 10^{-13}$
340	14100	$1,05 \times 10^5$	$3,22 \times 10^{17}$	$3,24 \times 10^{-13}$
340	14300	$1,07 \times 10^5$	$3,27 \times 10^{17}$	$3,29 \times 10^{-13}$
346	17500	$5,30 \times 10^4$	$2,56 \times 10^{17}$	$2,07 \times 10^{-13}$
346	17700	$5,47 \times 10^4$	$2,59 \times 10^{17}$	$2,11 \times 10^{-13}$
346	17900	$5,90 \times 10^4$	$2,62 \times 10^{17}$	$2,25 \times 10^{-13}$
346	18200	$6,25 \times 10^4$	$2,66 \times 10^{17}$	$2,35 \times 10^{-13}$
346	18400	$6,23 \times 10^4$	$2,69 \times 10^{17}$	$2,31 \times 10^{-13}$
346	24600	$6,48 \times 10^4$	$3,29 \times 10^{17}$	$1,97 \times 10^{-13}$
346	24800	$8,78 \times 10^4$	$3,31 \times 10^{17}$	$2,65 \times 10^{-13}$
346	25000	$8,04 \times 10^4$	$3,34 \times 10^{17}$	$2,41 \times 10^{-13}$
346	25150	$8,87 \times 10^4$	$3,36 \times 10^{17}$	$2,64 \times 10^{-13}$
347	6500	$2,40 \times 10^4$	$9,52 \times 10^{16}$	$2,53 \times 10^{-13}$
347	6700	$2,54 \times 10^4$	$9,82 \times 10^{16}$	$2,58 \times 10^{-13}$
347	6950	$2,56 \times 10^4$	$1,02 \times 10^{17}$	$2,52 \times 10^{-13}$
347	23500	$6,54 \times 10^4$	$3,13 \times 10^{17}$	$2,09 \times 10^{-13}$
347	23700	$8,06 \times 10^4$	$3,16 \times 10^{17}$	$2,55 \times 10^{-13}$
347	23900	$6,78 \times 10^4$	$3,18 \times 10^{17}$	$2,13 \times 10^{-13}$
347	24100	$6,89 \times 10^4$	$3,21 \times 10^{17}$	$2,14 \times 10^{-13}$
347	24350	$6,18 \times 10^4$	$3,24 \times 10^{17}$	$1,90 \times 10^{-13}$

---

---

$T / \text{K}$	$p / \text{mbar}$	$k_{\text{pseudo}}^{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$	$[\text{NO}_2] / \text{cm}^{-3}$	$k_{\text{obs}} / (\text{cm}^3 \text{s}^{-1})$
348	12500	$3,79 \times 10^4$	$1,67 \times 10^{17}$	$2,27 \times 10^{-13}$
348	12650	$3,62 \times 10^4$	$1,69 \times 10^{17}$	$2,14 \times 10^{-13}$
348	13100	$4,13 \times 10^4$	$1,75 \times 10^{17}$	$2,36 \times 10^{-13}$
348	13350	$4,17 \times 10^4$	$1,78 \times 10^{17}$	$2,35 \times 10^{-13}$
348	13600	$4,06 \times 10^4$	$1,81 \times 10^{17}$	$2,24 \times 10^{-13}$
348	13800	$4,36 \times 10^4$	$1,84 \times 10^{17}$	$2,37 \times 10^{-13}$
348	14050	$4,84 \times 10^4$	$1,87 \times 10^{17}$	$2,59 \times 10^{-13}$
348	17350	$5,38 \times 10^4$	$2,31 \times 10^{17}$	$2,33 \times 10^{-13}$
348	17850	$4,95 \times 10^4$	$2,38 \times 10^{17}$	$2,08 \times 10^{-13}$
348	18100	$5,39 \times 10^4$	$2,41 \times 10^{17}$	$2,24 \times 10^{-13}$
349	17100	$5,46 \times 10^4$	$2,27 \times 10^{17}$	$2,40 \times 10^{-13}$
349	30400	$9,54 \times 10^4$	$4,02 \times 10^{17}$	$2,37 \times 10^{-13}$
349	30700	$9,76 \times 10^4$	$4,06 \times 10^{17}$	$2,40 \times 10^{-13}$
349	31000	$9,69 \times 10^4$	$4,10 \times 10^{17}$	$2,36 \times 10^{-13}$
349	31200	$7,67 \times 10^4$	$4,13 \times 10^{17}$	$1,86 \times 10^{-13}$
349	31650	$9,10 \times 10^4$	$4,19 \times 10^{17}$	$2,17 \times 10^{-13}$
349	32050	$8,24 \times 10^4$	$4,24 \times 10^{17}$	$1,94 \times 10^{-13}$
349	32300	$8,79 \times 10^4$	$4,27 \times 10^{17}$	$2,06 \times 10^{-13}$

---

### 7.1.2 Zusammenfassung der verwendeten Moleküldaten bei der kinetischen Modellierung

Tabelle 7.3: In der Mastergleichungsanalyse verwendete harmonische Schwingungswellenzahlen  $\tilde{\nu}$ , Rotationskonstanten  $B$ , elektronische Energien  $E_{0,\text{rel}}$  bei 0 K relativ zu NCN und NO<sub>2</sub> und elektronische Zustandssummen  $q_{\text{el}}$ . Die Energien wurden aus Yang *et al.* [91] entnommen; die übrigen Parameter wurden durch quantenchemische Rechnungen auf B3LYP/6-311+G(d)-Niveau erhalten.

	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$B / \text{cm}^{-1}$	$E_{0,\text{rel}} /$ (kJ/mol)	$q_{\text{el}}$
NCN ( $^3\Sigma_g^-$ )	440; 440; 1273; 1565	0,400; 0,400	0	3
NO <sub>2</sub>	765; 1391; 1702	8,081; 0,435; 0,413	0	2
NCNNO <sub>2</sub> ( $^2A''$ )	45; 178; 414; 455 <sup>1</sup> ; 485; 592; 802; 824; 1149; 1342; 1685; 1969	0,322; 0,088; 0,078	-81,3	2
TS	529 <sup>i</sup> ; 183; 304;	0,479;	115,6	–
NCNNO <sub>2</sub> ( $^2A''$ )	548; 565; 702;	0,102;		
→	737; 934; 1055;	0,084		
NCO + NNO	1198; 1679; 1903			

<sup>1</sup>entspricht der Reaktionskoordinate der barrierelosen Addition von NO<sub>2</sub> an NCN

### 7.1.3 Verwendete Parameter in der Mastergleichungsanalyse

Tabelle 7.4: Zusammenfassung der verwendeten Parameter in der Mastergleichungsanalyse. Zu Details siehe Kap. 5.3.3.

Parameter	Wert
Lennard-Jones-Parameter	$\epsilon/k_B(\text{He}) = 10,2 \text{ K}$ , $\sigma(\text{He}) = 2,58 \text{ \AA}$ [42]; $\epsilon/k_B(\text{NCNNO}_2) = 304 \text{ K}$ , $\sigma(\text{NCNNO}_2) = 4,44 \text{ \AA}$ [91]
$\Delta E_{\text{SL}} = \langle \Delta E \rangle_{\text{d}}$	$200 \text{ cm}^{-1}$
$\langle J \rangle$	57 (260 K); 58 (270 K); 59 (280 K); 61 (293 K); 66 (340 K)
$\alpha/\beta$	0,242 (bei Annäherung von $\text{NCNNO}_2$ als dreiatomiges Molekül)

## 7.2 Die Reaktion von OH mit Propen

### 7.2.1 Experimentelle Bedingungen und Ergebnisse

Tabelle 7.5: Zusammenfassung der experimentellen Bedingungen der Experimente OH + C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> und die nach Gl. 6.7 ermittelten Geschwindigkeitskonstanten.

$T / \text{K}$	$p / \text{bar}$	$k_{R_{-6.8}}^{\text{exp}} / \text{s}^{-1}$	$k_{R_{6.10}}^{\text{exp}} / \text{s}^{-1}$	$[\text{C}_3\text{H}_6] / \text{cm}^{-3}$
625	11,45	$7,58 \times 10^4$	$9,12 \times 10^4$	$1,47 \times 10^{16}$
625	11,75	$1,02 \times 10^5$	$1,20 \times 10^5$	$1,51 \times 10^{16}$
625	12,85	$8,02 \times 10^4$	$1,14 \times 10^5$	$1,65 \times 10^{16}$
625	13,15	$8,04 \times 10^4$	$1,10 \times 10^5$	$1,69 \times 10^{16}$
625	13,55	$7,55 \times 10^4$	$1,11 \times 10^5$	$1,74 \times 10^{16}$
625	13,85	$8,94 \times 10^4$	$1,15 \times 10^5$	$1,78 \times 10^{16}$
628	23,80	$6,28 \times 10^4$	$1,28 \times 10^5$	$1,81 \times 10^{16}$
628	24,20	$5,96 \times 10^4$	$1,19 \times 10^5$	$1,84 \times 10^{16}$
628	24,80	$6,42 \times 10^4$	$1,27 \times 10^5$	$1,89 \times 10^{16}$
628	48,35	$5,81 \times 10^4$	$1,56 \times 10^5$	$2,23 \times 10^{16}$
648	45,45	$7,74 \times 10^4$	$1,40 \times 10^5$	$1,99 \times 10^{16}$
648	45,90	$1,02 \times 10^5$	$2,51 \times 10^5$	$2,01 \times 10^{16}$
648	46,45	$9,49 \times 10^4$	$2,07 \times 10^5$	$2,03 \times 10^{16}$
655	14,20	$1,19 \times 10^5$	$9,53 \times 10^4$	$3,08 \times 10^{16}$
655	14,45	$1,25 \times 10^5$	$9,80 \times 10^4$	$3,13 \times 10^{16}$
655	14,70	$1,18 \times 10^5$	$1,01 \times 10^5$	$3,19 \times 10^{16}$
655	15,00	$1,21 \times 10^5$	$9,98 \times 10^4$	$3,25 \times 10^{16}$
667	21,70	$1,09 \times 10^5$	$5,63 \times 10^4$	$1,56 \times 10^{16}$
667	22,30	$1,24 \times 10^5$	$7,11 \times 10^4$	$1,60 \times 10^{16}$
667	22,80	$1,02 \times 10^5$	$5,83 \times 10^4$	$1,64 \times 10^{16}$
668	18,55	$1,25 \times 10^5$	$8,41 \times 10^4$	$2,66 \times 10^{16}$
668	19,10	$1,18 \times 10^5$	$8,27 \times 10^4$	$2,74 \times 10^{16}$
668	19,65	$1,18 \times 10^5$	$8,54 \times 10^4$	$2,82 \times 10^{16}$
668	43,10	$8,23 \times 10^4$	$9,77 \times 10^4$	$1,80 \times 10^{16}$
668	43,80	$8,68 \times 10^4$	$1,13 \times 10^5$	$1,83 \times 10^{16}$
668	44,30	$8,72 \times 10^4$	$1,03 \times 10^5$	$1,85 \times 10^{16}$
678	15,85	$1,76 \times 10^5$	$6,86 \times 10^4$	$1,88 \times 10^{16}$

$T / \text{K}$	$p / \text{bar}$	$k_{R-6.8}^{\text{exp}} / \text{s}^{-1}$	$k_{R6.10}^{\text{exp}} / \text{s}^{-1}$	$[\text{C}_3\text{H}_6] / \text{cm}^{-3}$
678	16,10	$1,62 \times 10^5$	$6,58 \times 10^4$	$1,91 \times 10^{16}$
678	16,75	$1,40 \times 10^5$	$6,17 \times 10^4$	$1,98 \times 10^{16}$
699	41,25	$1,58 \times 10^5$	$7,57 \times 10^4$	$1,61 \times 10^{16}$
699	41,90	$1,64 \times 10^5$	$6,96 \times 10^4$	$1,64 \times 10^{16}$
699	42,15	$1,70 \times 10^5$	$7,79 \times 10^4$	$1,65 \times 10^{16}$

Tabelle 7.6: Zusammenfassung der experimentellen Bedingungen der Experimente  $\text{OH} + \text{C}_3\text{D}_6$  und die nach Gl. 6.7 ermittelten Geschwindigkeitskonstanten.

$T / \text{K}$	$p / \text{bar}$	$k_{R-6.8}^{\text{exp}} / \text{s}^{-1}$	$k_{R6.10}^{\text{exp}} / \text{s}^{-1}$	$[\text{C}_3\text{D}_6] / \text{cm}^{-3}$
629	16,05	$9,69 \times 10^4$	$2,90 \times 10^5$	$2,97 \times 10^{16}$
629	16,15	$1,06 \times 10^5$	$3,04 \times 10^5$	$2,99 \times 10^{16}$
629	16,35	$1,14 \times 10^5$	$3,34 \times 10^5$	$3,03 \times 10^{16}$
646	15,25	$4,83 \times 10^4$	$1,32 \times 10^5$	$2,79 \times 10^{16}$
646	15,60	$4,66 \times 10^4$	$1,33 \times 10^5$	$2,85 \times 10^{16}$
646	15,90	$5,54 \times 10^4$	$1,55 \times 10^5$	$2,91 \times 10^{16}$
646	16,70	$5,24 \times 10^4$	$1,71 \times 10^5$	$3,05 \times 10^{16}$
646	17,00	$6,09 \times 10^4$	$1,94 \times 10^5$	$3,11 \times 10^{16}$
646	17,20	$5,16 \times 10^4$	$1,72 \times 10^5$	$3,14 \times 10^{16}$
646	17,45	$6,26 \times 10^4$	$2,23 \times 10^5$	$3,19 \times 10^{16}$
650	14,75	$6,33 \times 10^4$	$1,32 \times 10^5$	$2,68 \times 10^{16}$
650	14,85	$5,01 \times 10^4$	$1,27 \times 10^5$	$2,70 \times 10^{16}$
650	14,95	$6,22 \times 10^4$	$1,33 \times 10^5$	$2,72 \times 10^{16}$
651	24,35	$6,61 \times 10^4$	$1,93 \times 10^5$	$3,09 \times 10^{16}$
651	24,70	$9,54 \times 10^4$	$1,93 \times 10^5$	$3,14 \times 10^{16}$
655	24,55	$5,00 \times 10^4$	$1,49 \times 10^5$	$2,78 \times 10^{16}$
655	24,85	$8,00 \times 10^4$	$1,99 \times 10^5$	$2,81 \times 10^{16}$
655	25,15	$7,75 \times 10^4$	$1,82 \times 10^5$	$2,84 \times 10^{16}$
668	21,15	$8,18 \times 10^4$	$1,43 \times 10^5$	$2,42 \times 10^{16}$
668	21,45	$6,27 \times 10^4$	$1,28 \times 10^5$	$2,45 \times 10^{16}$

## 7.2. Die Reaktion von OH mit Propen

$T / \text{K}$	$p / \text{bar}$	$k_{R-6.8}^{\text{exp}} / \text{s}^{-1}$	$k_{R6.10}^{\text{exp}} / \text{s}^{-1}$	$[\text{C}_3\text{D}_6] / \text{cm}^{-3}$
668	21,75	$8,23 \times 10^4$	$1,68 \times 10^5$	$2,49 \times 10^{16}$
668	22,05	$7,12 \times 10^4$	$1,51 \times 10^5$	$2,52 \times 10^{16}$
668	22,35	$6,84 \times 10^4$	$1,20 \times 10^5$	$2,56 \times 10^{16}$
670	20,50	$9,66 \times 10^4$	$1,18 \times 10^5$	$2,27 \times 10^{16}$
670	20,90	$9,60 \times 10^4$	$1,38 \times 10^5$	$2,31 \times 10^{16}$
670	21,25	$1,20 \times 10^5$	$1,43 \times 10^5$	$2,35 \times 10^{16}$
671	18,80	$8,56 \times 10^4$	$1,24 \times 10^5$	$2,32 \times 10^{16}$
671	19,15	$8,29 \times 10^4$	$1,32 \times 10^5$	$2,36 \times 10^{16}$
671	19,45	$1,16 \times 10^5$	$2,11 \times 10^5$	$2,40 \times 10^{16}$
678	11,00	$1,10 \times 10^5$	$9,21 \times 10^4$	$1,92 \times 10^{16}$
678	11,45	$1,00 \times 10^5$	$8,51 \times 10^4$	$1,99 \times 10^{16}$
678	11,75	$1,05 \times 10^5$	$9,35 \times 10^4$	$2,05 \times 10^{16}$
680	17,45	$1,13 \times 10^5$	$1,07 \times 10^5$	$2,12 \times 10^{16}$
680	17,85	$1,21 \times 10^5$	$1,16 \times 10^5$	$2,17 \times 10^{16}$
680	18,25	$1,20 \times 10^5$	$9,26 \times 10^4$	$2,22 \times 10^{16}$
680	19,05	$1,34 \times 10^5$	$1,22 \times 10^5$	$2,08 \times 10^{16}$
680	19,40	$1,37 \times 10^5$	$1,28 \times 10^5$	$2,11 \times 10^{16}$
680	19,80	$1,33 \times 10^5$	$1,20 \times 10^5$	$2,16 \times 10^{16}$
690	11,35	$2,19 \times 10^5$	$1,02 \times 10^5$	$1,76 \times 10^{16}$
690	11,45	$1,71 \times 10^5$	$9,92 \times 10^4$	$1,78 \times 10^{16}$
690	11,55	$1,65 \times 10^5$	$1,11 \times 10^5$	$1,79 \times 10^{16}$
691	16,00	$1,58 \times 10^5$	$1,13 \times 10^5$	$1,91 \times 10^{16}$
691	16,40	$1,60 \times 10^5$	$1,27 \times 10^5$	$1,96 \times 10^{16}$
691	16,80	$1,84 \times 10^5$	$1,26 \times 10^5$	$2,01 \times 10^{16}$
691	17,75	$1,55 \times 10^5$	$9,13 \times 10^4$	$1,90 \times 10^{16}$
691	18,10	$1,85 \times 10^5$	$1,22 \times 10^5$	$1,94 \times 10^{16}$
691	18,45	$1,47 \times 10^5$	$9,35 \times 10^4$	$1,98 \times 10^{16}$
700	18,50	$1,85 \times 10^5$	$1,02 \times 10^5$	$3,08 \times 10^{16}$
700	19,40	$2,56 \times 10^5$	$1,07 \times 10^5$	$3,23 \times 10^{16}$
700	19,65	$1,98 \times 10^5$	$8,59 \times 10^4$	$3,27 \times 10^{16}$
700	19,80	$1,68 \times 10^5$	$8,14 \times 10^4$	$3,29 \times 10^{16}$
700	23,25	$1,55 \times 10^5$	$8,11 \times 10^4$	$2,46 \times 10^{16}$
700	23,60	$1,78 \times 10^5$	$9,28 \times 10^4$	$2,50 \times 10^{16}$

---

---

$T / \text{K}$	$p / \text{bar}$	$k_{R-6.8}^{\text{exp}} / \text{s}^{-1}$	$k_{R6.10}^{\text{exp}} / \text{s}^{-1}$	$[\text{C}_3\text{D}_6] / \text{cm}^{-3}$
700	24,00	$1,60 \times 10^5$	$9,78 \times 10^4$	$2,54 \times 10^{16}$
703	22,75	$1,76 \times 10^5$	$1,20 \times 10^5$	$2,68 \times 10^{16}$
703	23,05	$2,22 \times 10^5$	$1,59 \times 10^5$	$2,71 \times 10^{16}$
703	23,35	$2,14 \times 10^5$	$1,43 \times 10^5$	$2,75 \times 10^{16}$
718	17,20	$2,61 \times 10^5$	$8,37 \times 10^4$	$1,83 \times 10^{16}$
718	17,60	$3,14 \times 10^5$	$9,84 \times 10^4$	$1,87 \times 10^{16}$
718	18,00	$2,73 \times 10^5$	$9,44 \times 10^4$	$1,92 \times 10^{16}$
718	18,35	$2,01 \times 10^5$	$8,49 \times 10^4$	$1,95 \times 10^{16}$
720	19,50	$1,88 \times 10^5$	$7,73 \times 10^4$	$2,07 \times 10^{16}$
720	19,85	$2,80 \times 10^5$	$8,76 \times 10^4$	$2,11 \times 10^{16}$
720	20,25	$2,60 \times 10^5$	$9,27 \times 10^4$	$2,15 \times 10^{16}$
726	20,65	$3,74 \times 10^5$	$9,45 \times 10^4$	$2,35 \times 10^{16}$
726	21,10	$2,78 \times 10^5$	$7,89 \times 10^4$	$2,40 \times 10^{16}$
726	21,50	$3,05 \times 10^5$	$6,98 \times 10^4$	$2,45 \times 10^{16}$
726	21,90	$3,32 \times 10^5$	$5,71 \times 10^4$	$2,23 \times 10^{16}$
726	21,90	$3,84 \times 10^5$	$8,61 \times 10^4$	$2,49 \times 10^{16}$
726	22,30	$2,74 \times 10^5$	$4,71 \times 10^4$	$2,28 \times 10^{16}$
726	22,65	$3,07 \times 10^5$	$6,39 \times 10^4$	$2,31 \times 10^{16}$
738	9,95	$3,50 \times 10^5$	$1,77 \times 10^4$	$1,59 \times 10^{16}$
738	10,30	$3,71 \times 10^5$	$1,88 \times 10^4$	$1,65 \times 10^{16}$

---

---

## 7.2.2 Zusammenfassung der verwendeten Energien für OH + C<sub>3</sub>D<sub>6</sub> und Moleküldaten für OH + C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> und C<sub>3</sub>D<sub>6</sub> in den Mastergleichungsrechnungen

Tabelle 7.7: Energien einiger stationärer Punkte bei 0 K relativ zu OH + C<sub>3</sub>D<sub>6</sub> für die Reaktion OH + C<sub>3</sub>D<sub>6</sub>, erhalten durch Korrektur der Nullpunktsschwingungsenergien der entsprechenden stationären Punkte aus Ref. [114].

	$E_0$ / kJ/mol
$\pi$ -Komplex	-8,7
ÜZ $\pi$ -Komplex $\rightarrow$ CD <sub>3</sub> CD(OH)CD <sub>2</sub>	-7,1
ÜZ $\pi$ -Komplex $\rightarrow$ CD <sub>3</sub> CDCD <sub>2</sub> OH	-5,9
CD <sub>3</sub> CD(OH)CD <sub>2</sub>	-114,2
CD <sub>3</sub> CDCD <sub>2</sub> OH	-109,4
ÜZ CD <sub>3</sub> CD(OH)CD <sub>2</sub> $\rightarrow$ CD <sub>2</sub> CDOH + CD <sub>3</sub>	12,7
ÜZ $\pi$ -Komplex $\rightarrow$ CD <sub>2</sub> CDCD <sub>2</sub> + HDO	3,6
ÜZ C <sub>3</sub> D <sub>6</sub> + OH $\rightarrow$ CD <sub>2</sub> CDCD <sub>2</sub> + HDO	5,2

Tabelle 7.8: In der Mastergleichungsanalyse verwendete harmonische Schwingungswellenzahlen  $\tilde{\nu}$  und Rotationskonstanten  $B$  berechnet mit der BHandHLYP/6-31G(d)-Methode.

	$\tilde{\nu}$ / cm <sup>-1</sup>	$B$ / cm <sup>-1</sup>
CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub>	168; 262; 344; 374; 443; 453; 584; 879; 952; 1015; 1083; 1196; 1228; 1327; 1413; 1480; 1487; 1528; 1574; 1577; 3102; 3140; 3207; 3234; 3264; 3371; 3907	0,304; 0,283; 0,165

	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$B / \text{cm}^{-1}$
ÜZ CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub>	333 <i>i</i> ; 145; 183; 226; 286; 435;	0,283;
→ $\pi$ -Komplex	593; 775; 903; 954; 990; 1050;	0,219;
	1102; 1250; 1345; 1479; 1519; 1561;	0,142
	1576; 1669; 3140; 3205; 3244; 3258;	
	3303; 3355; 3860	
ÜZ CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub>	603 <i>i</i> ; 117; 206; 287; 360; 486;	0,293;
→ CH <sub>2</sub> CHOH + CH <sub>3</sub>	575; 581; 598; 747; 910; 987;	0,210;
	1028; 1163; 1339; 1397; 1503; 1506;	0,139
	1516; 1641; 3202; 3265; 3323; 3355;	
	3358; 3369; 3922	
CD <sub>3</sub> CD(OH)CD <sub>2</sub>	120; 190; 312; 337; 355; 406;	0,255;
	515; 746; 753; 837; 895; 983;	0,218;
	995; 1108; 1132; 1136; 1162; 1263;	0,137
	1305; 1382; 2258; 2281; 2366; 2376;	
	2398; 2514; 3907	
ÜZ CD <sub>3</sub> CD(OH)CD <sub>2</sub>	329 <i>i</i> ; 124; 155; 210; 246; 360;	0,222;
→ $\pi$ -Komplex	433; 721; 733; 741; 784; 813;	0,186;
	884; 982; 1077; 1123; 1125; 1134;	0,122
	1240; 1576; 2261; 2371; 2372; 2405;	
	2440; 2500; 3860	
ÜZ CD <sub>3</sub> CD(OH)CD <sub>2</sub>	599 <i>i</i> ; 85; 184; 242; 343; 395;	0,240;
→ CD <sub>2</sub> CDOH + CD <sub>3</sub>	429; 450; 475; 599; 671; 790;	0,169;
	823; 1010; 1030; 1102; 1104; 1208;	0,118
	1379; 1544; 2273; 2376; 2458; 2497;	
	2500; 2509; 3922	

### 7.2.3 Verwendete Parameter in der Mastergleichungsanalyse

Tabelle 7.9: Zusammenfassung der verwendeten Parameter in der Mastergleichungsanalyse. Zu Details siehe Kap. 6.3.3.

Parameter	Wert
Lennard-Jones-Parameter <sup>2</sup>	$\epsilon/k_B(\text{He}) = 10,22 \text{ K}$ , $\sigma(\text{He}) = 2,551 \text{ \AA}$ ; $\epsilon/k_B(\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2)^3 = 576,7 \text{ K}$ , $\sigma(\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2)^3 = 4,549 \text{ \AA}$
$\Delta E_{\text{SL}} = \langle \Delta E \rangle_{\text{d}}$	$100 \text{ cm}^{-1}$
$\langle J \rangle$	50

<sup>2</sup>aus Ref. [150]

<sup>3</sup>angenähert durch Propanol



# Literaturverzeichnis

- [1] Wiberg, N.; Wiberg, E.; Hollemann, A. F. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*; de Gruyter: Berlin, 2007.
- [2] Laidler, K. J. *The world of physical chemistry*; Oxford University Press: Oxford, 1993.
- [3] King, M. C.; Laidler, K. J. *Arch. Hist. Exact Sci.* **1984**, *30*, 45.
- [4] Lindemann, F. A.; Arrhenius, S.; Langmuir, I.; Dhar, N. R.; Perrin, J.; Lewis, W. C. M. *Trans. Faraday Soc.* **1922**, *17*, 598.
- [5] Eyring, H. *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 107.
- [6] Evans, M. G.; Polanyi, M. *Trans. Faraday Soc.* **1935**, *3*, 107.
- [7] Yardley, J. T. *Introduction to Molecular Energy Transfer*; Academic Press: New York, 1980.
- [8] Levine, R. D. *Molecular Reaction Dynamics*; Cambridge University Press: Cambridge, 2005.
- [9] Forster, R. *Dissertation*; Göttingen, 1991.
- [10] Forster, R.; Forst, M.; Fulle, D.; Hamann, H. F.; Hippler, H.; Schlepegrell, A.; Troe, J. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 2949.
- [11] Fulle, D.; Hamann, H. F.; Hippler, H.; Troe, J. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 5391.
- [12] Welz, O. *Dissertation*; Karlsruhe, 2009.
- [13] Eckbreth, A. C. *Laser diagnostics for combustion temperature and species*; Abacus Press: Cambridge (MA), 1988.
- [14] Klinger, M. *Diplomarbeit*; Karlsruhe, 2004.

- [15] Nasterlack, S. *Dissertation*; Karlsruhe, 2004.
- [16] Striebel, F. *Dissertation*; Karlsruhe, 2000.
- [17] Krasnoperov, L. N. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 2074.
- [18] Hippler, H.; Krasteva, N.; Striebel, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 2077.
- [19] Holbrook, K. A.; Pilling, M. J.; Robertson, S. H. *Unimolecular reactions*; Wiley: Chichester, 2 ed., 1996.
- [20] Steinfeld, J. I.; Francisco, J. S.; Hase, W. L. *Chemical kinetics and dynamics*; Prentice Hall: Upper Saddle River, New Jersey, 1998.
- [21] Gilbert, R. G.; Smith, S. C. *Theory of Unimolecular and Recombination Reactions*; Blackwell: Oxford, 1990.
- [22] Hippler, H.; Krasteva, N.; Striebel, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 3383.
- [23] Waage, E. V.; Rabinovitch, B. S. *Chem. Rev.* **1970**, *70*, 377.
- [24] Forst, W. *Theory of Unimolecular Reactions*; Academic Press: New York, 1973.
- [25] Rice, O. K.; Ramsperger, H. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, *49*, 1617.
- [26] Kassel, L. S. *J. Phys. Chem.* **1928**, *32*, 1065.
- [27] Marcus, R. A.; Rice, O. K. *J. Phys. Colloid Chem.* **1951**, *55*, 894.
- [28] Beyer, T.; Swinehart, D. F. *Comm. Assoc. Comput. Machines* **1973**, *16*, 379.
- [29] Pechukas, P.; Light, J. C. *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 3281.
- [30] Klots, C. E. *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 1526.
- [31] Chesnavich, W. J.; Bowers, M. T. *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 2306.
- [32] Baer, T.; Hase, W. L. *Unimolecular Reaction Dynamics*; Oxford University Press: New York, 1996.
- [33] Quack, M.; Troe, J. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 240.
- [34] Troe, J. *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *122*, 425.
- [35] Troe, J. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 2773.

- 
- [36] Troe, J. *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 226.
- [37] Troe, J. *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 6017.
- [38] Cobos, C. J.; Troe, J. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 1010.
- [39] Olzmann, M. *FORTRAN-Programm eigvss*.
- [40] Press, W. H.; Teukolsky, S. A.; Vetterling, W. T.; Flannery, B. P. *Numerical Recipes in FORTRAN*; Cambridge University Press: New York, 2 ed., 1992.
- [41] Neufeld, P. D.; Janzen, A. R.; Aziz, R. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 1100.
- [42] Hirschfelder, J. O.; Curtiss, C. F.; Bird, R. B. *Molecular Theory of Gases and Liquids*; Wiley: New York, 1964.
- [43] Luther, K.; Reihs, K. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 442.
- [44] Löhmannsröben, H. G.; Luther, K. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *144*, 473.
- [45] Olzmann, M. *Zur Reaktionskinetik der chemisch aktivierten Intermediate in komplexbildenden bimolekularen Reaktionen*; Habilitationsschrift: Halle, 1999.
- [46] Olzmann, M. *FORTRAN-Programm matslban*.
- [47] Schranz, H. W.; Nordholm, S. *Chem. Phys.* **1984**, *87*, 163.
- [48] Klippenstein, S. J.; Miller, J. A. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 2680.
- [49] Miller, J. A.; Klippenstein, S. J. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 10528.
- [50] Wigner, E. *Trans. Faraday Soc.* **1938**, *34*, 29.
- [51] Troe, J. *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 114.
- [52] Lightfoot, P. D.; Pilling, M. J. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 3373.
- [53] Born, M.; Oppenheimer, R. *Annalen der Physik* **1927**, *84*, 457.
- [54] Hartree, D. R. *Rep. Prog. Phys.* **1947**, *11*, 113.
- [55] Fock, F. *Zs. f. Phys.* **1930**, *61*, 126.
- [56] Hartree, D. R. *Proc. Camb. Phil. Soc.* **1928**, *24*, 89.

- [57] Roothan, C. C. *J. Rev. Mod. Phys.* **1951**, *23*, 69.
- [58] Pople, J. A.; Nesbet, R. K. *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 571.
- [59] Moeller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
- [60] Head-Gordon, M.; Pople, J. A.; Frisch, M. J. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *153*, 503.
- [61] Krishnan, R.; Pople, J. A. *Int. J. Quant. Chem.* **1978**, *14*, 91.
- [62] Pople, J. A.; Head-Gordon, M.; Raghavachari, K. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5968.
- [63] Cizek, J. *Adv. Chem. Phys.* **1969**, *14*, 35.
- [64] Purvis III, G. D.; Bartlett, R. J. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1910.
- [65] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864.
- [66] Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133.
- [67] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [68] Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- [69] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [70] Hehre, W. J.; Radom, L.; Schleyer, P. V. R.; Pople, J. A. *Ab initio Molecular Orbital Theory*; Wiley: New York, 1986.
- [71] Umweltbundesamt. *Nationale Trendtabellen für die deutsche Berichterstattung atmosphärischer Emissionen, Emissionsentwicklung 1990-2007 (Endstand 20.02.2009)* **2009**.
- [72] Gardiner Jr., W. C. *Gas-Phase Combustion Chemistry*; Springer-Verlag: New York, 2000.
- [73] Kessler, C.; Scholz, W.; Ahrens, D.; Niederau, A. *Immissionsschutz* **2007**, *2*, 68.
- [74] Carslaw, D. C.; Beevers, S. D. *Atmosph. Environm.* **2004**, *38*, 1233.
- [75] Zeldovich, Y. B. *Acta Physicochim. URSS* **1948**, *21*, 577.
- [76] Fenimore, C. P. *Proc. Combust. Inst.* **1971**, *13*, 373.
- [77] Jennings, K. R.; Linnett, J. W. *Trans. Faraday Soc.* **1960**, *56*, 1737.

- [78] Cui, Q.; Morokuma, K.; Bowman, J. M.; Klippenstein, S. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 9469.
- [79] Lindackers, D.; Burmeister, M.; Roth, P. *Proc. Combust. Inst.* **1991**, *23*, 251.
- [80] Dean, A. J.; Hanson, R. K.; Bowman, C. T. *Proc. Combust. Inst.* **1991**, *23*, 259.
- [81] Moskaleva, L. V.; Xia, W. S.; Lin, M. C. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *331*, 269.
- [82] Moskaleva, L. V.; Lin, M. C. *Proc. Combust. Inst.* **2000**, *28*, 2393.
- [83] Smith, G. P. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *367*, 541.
- [84] Sutton, J. A.; Williams, B. A.; Fleming, J. W. *Combust. Flame* **2008**, *153*, 465.
- [85] Klein-Douwel, R. J. H.; Dam, N. J.; ter Meulen, J. J. *Opt. Lett.* **2008**, *33*, 2620.
- [86] Vasudevan, V.; Hanson, R. K.; Bowman, C. T.; Golden, D. M.; Davidson, D. F. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 11818.
- [87] Harding, L. B.; Klippenstein, S. J.; Miller, J. A. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 522.
- [88] Becker, K. H.; Engelhardt, B.; Geiger, H.; Kurtenbach, R.; Schrey, G.; Wiesen, P. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *195*, 322.
- [89] Baren, R. E.; Hershberger, J. F. *J. Chem. Phys. A* **2002**, *106*, 11093.
- [90] Huang, C.-L.; Tseng, S. Y.; Wang, T. Y.; Wang, N. S.; Xu, Z. F.; Lin, M. C. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 184321.
- [91] Yang, T.-J.; Wang, N. S.; Lee, L. C.; Xu, Z. F.; Lin, M. C. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 10185.
- [92] Mebel, A. M.; Morokuma, K.; Lin, M. C. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 7414.
- [93] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 2155.
- [94] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2.
- [95] Klippenstein, S. J.; Wagner, A. F.; Dunbar, R. C.; Wardlaw, D. M.; Robertson, S. H. *VARIFLEX, Version 1.00*; Argonne National Laboratory: Argonne, IL, 1999.
- [96] Herzberg, G.; Travis, D. N. *Can. J. Phys.* **1965**, *42*, 1658.

- [97] Milligan, D. E.; Jacox, M. E.; Bass, A. M. *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 3149.
- [98] Busch, A. *Persönliche Mitteilung*; 2008.
- [99] Marsh, F. D. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2966.
- [100] Smith, G. P.; Copeland, R. A.; Crosley, D. R. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 1987.
- [101] Okabe, H.; Mele, A. *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 2100.
- [102] Baumgärtel, S.; Gericke, K.-H.; Comes, F. J. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 1009.
- [103] Kroto, H. W. *Can. J. Phys.* **1967**, *45*, 1439.
- [104] Borrell, P.; Cobos, C. J.; Luther, K. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 4377.
- [105] Chase Jr., M. W.; Davies, C. A.; Downey Jr., J. R.; Frurip, D. J.; McDonald, R. A.; Syverud, A. N. *J. Phys. Chem. Ref. Data, Suppl. 1* **1985**, *14*.
- [106] Estupinan, E. G.; Nicovich, J. M.; Wine, P. H. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 9697.
- [107] Sander, S. P.; Friedl, R. R.; Golden, D. M.; Kurylo, M. J.; Moortgat, G. K.; Keller-Rudek, H.; Wine, P. H.; Ravishankara, A. R.; Kolb, C. E.; Molina, M. J.; Finlayson-Pitts, B. J.; Huie, R. E.; Orkin, V. L. *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation Number 15*; Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology: Pasadena, CA, 2006.
- [108] Johnston, H. S.; Graham, R. *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 1415.
- [109] Zhu, R. S.; Lin, M. C. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 6766.
- [110] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain,

- M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03, Revision C.02*; Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2004.
- [111] Oref, I.; Tardy, D. C. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 1407.
- [112] Taatjes, C. A. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 4299.
- [113] Rienstra-Kiracofe, J. C.; Allen, W. D.; Schaefer III, H. F. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 9823.
- [114] Szöri, M. *Persönliche Mitteilung*; 2008.
- [115] Szöri, M.; Fittschen, C.; Csizmadia, I. G.; Viskolcz, B. *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 1575.
- [116] Iszák, R.; Szöri, M.; Knowles, P. J.; Viskolcz, B. *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 2313.
- [117] Zádor, J.; Jasper, A. W.; Miller, J. A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 11040.
- [118] Alvarez-Idaboy, J. R.; Diaz-Acosta, I.; Vivier-Bunge, A. *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 811.
- [119] Diaz-Acosta, I.; Alvarez-Idaboy, J. R.; Vivier-Bunge, A. *Int. J. Chem. Kinet.* **1999**, *31*, 29.
- [120] Zhou, C.-W.; Li, Z.-R.; Li, X.-Y. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 2372.
- [121] Huynh, L. K.; Zhang, H. R.; Zhang, S.; Eddings, E.; Sarofim, A.; Law, M. E.; Westmoreland, P. R.; Truong, T. N. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 3177.
- [122] Taatjes, C. A.; Hansen, N.; McIlroy, A.; Miller, J. A.; Senosiain, J. P.; Klippenstein, S. J.; Qi, F.; Sheng, L.; Zhang, Y.; Cool, T. A.; Wang, J.; Westmoreland, P. R.; Law, M. E.; Kasper, T.; Kohse-Höinghaus, K. *Science* **2005**, *308*, 1887.
- [123] Tully, F. P.; Goldsmith, J. E. M. *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *116*, 345.

- [124] Spangenberg, T.; Kohler, S.; Hansmann, B.; Wachsmuth, U.; Abel, B.; Smith, M. A. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 7527.
- [125] Vakhtin, A. B.; Lee, S.; Heard, D. E.; Smith, I. W. M.; Leone, S. R. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 7889.
- [126] Vakhtin, A. B.; Murphy, J. E.; Leone, S. R. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 10055.
- [127] Atkinson, R.; Pitts, J. N. *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 3591.
- [128] Baldwin, R. R.; Hisham, M. W. M.; Walker, R. W. *Proc. Combust. Inst.* **1984**, *20*, 743.
- [129] Bott, J. F.; Cohen, N. *Int. J. Chem. Kinet.* **1991**, *23*, 1075.
- [130] Klein, T.; Barnes, I.; Becker, K. H.; Fink, E. H.; Zabel, F. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 5020.
- [131] Zellner, R.; Lorenz, K. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 984.
- [132] Nip, W. S.; Paraskevopoulos, G. *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 2170.
- [133] Smith, G. P.; Fairchild, P. W.; Jeffries, J. B.; Crosley, D. R. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 1269.
- [134] Atkinson, R. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1989**, *1*, 103.
- [135] Tsang, W. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1991**, *20*, 221.
- [136] Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Crowley, J. N.; Hampson, R. F.; Hynes, R. G.; Jenkin, M. E.; Rossi, M. J.; Troe, J. *Atmos. Chem. Phys.* **2006**, *6*, 3625.
- [137] Dunlop, J. R.; Tully, F. P. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6457.
- [138] Greenwald, E. E.; North, S. W.; Georgievskii, Y.; Klippenstein, S. J. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 6031.
- [139] Georgievskii, Y.; Klippenstein, S. J. *VaReCoF*; Sandia National Laboratories and Argonne National Laboratory, 2006.
- [140] Pitzer, K. S.; Gwinn, W. D. *J. Chem. Phys.* **1942**, *10*, 428.

- [141] Klippenstein, S. J.; Wagner, A. F.; Dunbar, R. C.; Wardlaw, D. M.; Robertson, S. H.; Miller, J. A. *VARIFLEX, Version 2.0m*; 2008.
- [142] Atkinson, R. *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 69.
- [143] Kajimoto, O.; Fueno, T. *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *64*, 445.
- [144] Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Hampson jr., R. F.; Kerr, J. A.; Troe, J. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1992**, *21*, 1125.
- [145] Glänzer, K.; Troe, J. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 71.
- [146] Landaw, E. M.; DiStefano III, J. J. *Am. J. Physiol. Regulatory Integrative Comp. Physiol.* **1984**, *246*, 665.
- [147] Welz, O.; Striebel, F.; Olzmann, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 320.
- [148] Kappler, C. *Diplomarbeit*; Karlsruhe, 2005.
- [149] Curtiss, L. A.; Redfern, P.; Raghavachari, K.; Rassolov, V.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 4703.
- [150] Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Poling, B. E. *The Properties of Gases and Liquids*; McGraw-Hill: New York, 4 ed., 1987.
- [151] Zádor, J. *Persönliche Mitteilung*; 2010.
- [152] Benson, S. W. *Thermochemical Kinetics*; Wiley: New York, 2 ed., 1976.



# Publikationsliste

## Vorträge

- Kappler, C., Kiecherer, J., Brütsch, L., Olzmann, M., „Experimentelle und theoretische Untersuchung der Reaktion  $\text{NCN} + \text{NO}_2$ “, 109. Bunsentagung, Bielefeld (Deutschland), 2010

## Posterpräsentationen

- Blitz, M.; Kappler, C.; Pilling, M., „The reaction  $^3\text{CH}_2 + \text{O}_2$ : kinetics and product branching ratios“, Gas Kinetics Group Summer Meeting, Royal Society of Chemistry, Newcastle upon Tyne (Großbritannien), 2003
- Kappler, C.; Klinger, M.; Hippler, H.; Olzmann, M.; Striebel, F., „The temperature dependence of high-pressure rate coefficients for  $\text{OH} + \text{olefin}$  reactions“, 19<sup>th</sup> International Symposium on Gas Kinetics, Orléans (Frankreich), 2006
- Kappler, C.; Striebel, F.; Olzmann, M., "The reaction of  $\text{OH}$  with propene and propene-d6: Addition-elimination vs. abstraction“, 20<sup>th</sup> International Symposium on Gas Kinetics, Manchester (Großbritannien), 2008
- Kappler, C.; Striebel, F.; Olzmann, M., „ $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{OH}$  and  $\text{C}_3\text{D}_6 + \text{OH}$ : Addition-elimination vs. abstraction reaction“, 4<sup>th</sup> European Combustion Meeting, Wien (Österreich), 2009

## Publikationen in Vorbereitung

- Kappler, C.; Olzmann, M., „Experimental and theoretical study on the kinetics of the reaction  $\text{NCN} + \text{NO}_2$ “
- Kappler, C.; Zádor, J.; Fernandes, R. X.; Taatjes, C. A.; Olzmann, M., „Kinetics of the reaction  $\text{OH} + \text{propene}$  and propene-d6: experimental study and master-equation analysis“

Viele Reaktionen, die in der Atmosphären- oder Verbrennungschemie eine wichtige Rolle spielen, gehören zu den komplexbildenden bimolekularen Reaktionen. Die Kenntnis ihrer Geschwindigkeitskonstanten und deren Temperatur- und Druckabhängigkeit ist deshalb für ein vertieftes Verständnis und für die Modellierung der komplexen Gesamtprozesse nötig.

In der vorliegenden Arbeit wurden mit  $\text{NCN} + \text{NO}_2$  und  $\text{OH} + \text{C}_3\text{H}_6$  zwei Beispiele solcher Reaktionen über einen weiten Parameterbereich in der Gasphase untersucht. Es wurden Experimente mittels Laserphotolyse/LIF durchgeführt und die experimentellen Ergebnisse von theoretischer Seite mit statistischer Reaktionstheorie analysiert.

ISBN 978-3-86644-567-3

