

Zur Rolle nichtthermischer Molekülpopulationen in der Kinetik atmosphärenchemischer Reaktionen

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. Mark Pfeifle

aus Tübingen

Dekan: Prof. Dr. W. M. Klopper

Referent: Prof. Dr. M. Olzmann

Korreferent: Prof. Dr. W. M. Klopper

Tag der mündlichen Prüfung: 23.10.2015

Danksagung

Zunächst möchte ich mich bei meinem Doktorvater Matthias Olzmann für die – auf fachlicher und persönlicher Ebene – hervorragende Betreuung bedanken. Besonders geschätzt habe ich, dass man als Doktorand große Freiheiten hat, sich aber dennoch jederzeit mit Fragen und Problemen an ihn wenden kann.

Mein Dank gilt auch den Experimentatoren der Arbeitsgruppen Zeuch (Uni Göttingen), Crowley (MPIC Mainz) und Berndt (TROPOS Leipzig), sowie den Numerik-Experten aus dem Arbeitskreis Maas (KIT) für die produktive Zusammenarbeit.

Danken möchte ich außerdem Prof. Klopper dafür, dass ich den Cluster der Theoretischen Chemie für die quantenchemischen Rechnungen mitbenutzen konnte. Auch seine jetzigen und ehemaligen Mitarbeiter Frank Imhoff, Sebastian Kleinhans, Sebastian Höfener und Robert Barthel sollten hier erwähnt werden, da sie mir und den anderen Theorie-Nutzern aus unserer Gruppe bei technischen Problemen und Fragen immer weitergeholfen haben.

Meinen Bürokollegen Nele, Jens und Dennis sowie dem gesamten Arbeitskreis möchte ich für die extrem gute Arbeitsatmosphäre und den freundschaftlichen Umgang danken. Zu nennen sind insbesondere die vielen guten Kuchen im Seminar oder bei feierlichen Anlässen, die philosophisch höchst anspruchsvollen Diskussionen in der Mittagspause und die legendären sportlichen „Erfolge“ beim Chemcup. Speziell möchte ich mich bei Lena, Nele und Johannes für die inhaltlichen und formalen Korrekturvorschläge zu dieser Arbeit bedanken. Auch meinen Eltern bin ich selbstverständlich sehr dankbar dafür, dass sie sich auf der Suche nach Rechtschreibfehlern durch die Arbeit gekämpft haben, und dass sie mich auch sonst immer unterstützt haben. Meiner restlichen Familie, besonders meinem Bruder Robert, und meinen Freunden (vor allem Christopher, meinem besten Freund seit fast 10 Jahren), danke ich natürlich auch.

Zu guter Letzt danke ich Astrid dafür, dass sie in den vergangenen fünf Jahren immer für mich da war.

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	1
2	Einleitung	5
3	Theoretische Grundlagen	9
3.1	Theorie des Übergangszustands	9
3.2	Die Mastergleichung	10
3.2.1	Mastergleichung für thermische Aktivierung	11
3.2.2	Mastergleichung für chemische Aktivierung	13
3.2.3	Eingangsdaten für Mastergleichungen	21
3.2.3.1	Mittlere Drehimpulsquantenzahl $\langle J \rangle$	21
3.2.3.2	Stoßfrequenz ω	22
3.2.3.3	Stoßübergangswahrscheinlichkeit $P(E, E')$	23
3.2.3.4	Eingangsverteilung $\tilde{f}(E)$ bzw. $\tilde{\mathbf{F}}$ bei chemisch akti- vierten Reaktionen	26
3.2.4	Numerische Lösung der Mastergleichung in der Praxis	32
3.3	Spezifische Geschwindigkeitskonstanten $k(E)$	34
3.3.1	RRKM-Theorie für Reaktionen mit starrem Übergangszustand	35
3.3.2	Statistisches Modell der adiabatischen Reaktionskanäle (SACM) für Dissoziationsreaktionen	39
3.3.3	Anharmonizität – gehinderte innere Rotation	43
3.3.4	Einfluss des Tunnelns auf k	47
3.4	Quantenchemische Methoden	51
3.4.1	Hartree-Fock-Theorie	52
3.4.2	Coupled-Cluster-Methode	54
3.4.3	Dichtefunktionaltheorie	56
3.4.4	Basissätze und Konvergenzverhalten	59
4	Die Reaktion $\text{HNO}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	61
4.1	Einleitung	61
4.2	Quantenchemische Charakterisierung	65
4.2.1	Methodik	65
4.2.2	Ergebnisse	68
4.2.3	Alternative Reaktionskanäle	71
4.2.4	Vergleich mit anderen theoretischen Arbeiten	72
4.3	Hochdruckgrenzwert der Geschwindigkeitskonstanten	74

4.4	Modellierung der Druckabhängigkeit mit Mastergleichungen	77
4.4.1	Spezifizierung des Mastergleichungsmodells	77
4.4.2	Spezifische Geschwindigkeitskonstanten und qualitative Betrachtung	78
4.4.3	Ergebnisse und Diskussion	80
4.5	Fazit und Ausblick	88
5	Chemische Aktivierung beim OH-initiierten Isopren-Abbau	91
5.1	Einleitung	91
5.2	Methodik	95
5.2.1	Charakterisierung der Potentialfläche	95
5.2.2	Mastergleichungsmodell	97
5.2.2.1	Berechnung spezifischer Geschwindigkeitskonstanten	97
5.2.2.2	Aufstellung und Kopplung der Mastergleichungen	98
5.2.2.3	Schnittstelle zwischen den gekoppelten Mastergleichungen	100
5.2.3	Iterative Lösung bei Kopplung mit Reversibilität	101
5.3	Ergebnisse und Diskussion	105
5.3.1	Zeitabhängige Lösungen (ungekoppelte Mastergleichungen)	105
5.3.2	Stationäre Lösungen (Näherung doppelter und einfacher Aktivierung)	107
5.3.2.1	Doppelte Aktivierung	107
5.3.2.2	Einfache Aktivierung	111
5.3.3	Stationäre Lösung des gekoppelten Systems mit Reversibilität	113
5.3.3.1	Konvergenzverhalten des iterativen Verfahrens	113
5.3.3.2	Stationäre Verteilungen, relative Konzentrationen und Geschwindigkeitskonstanten	115
5.3.4	Vergleich mit experimentellen und theoretischen Arbeiten	123
5.4	Fazit und Ausblick	125
6	Ozonolyse von Cyclohexen	129
6.1	Einleitung	129
6.2	Charakterisierung des Potentialdiagramms und des Mechanismus	132
6.2.1	Quantenchemische Methodik	132
6.2.2	Anfangsschritte und VHP-Pfad	133
6.2.3	Der DIOX-Pfad	139
6.3	Modellierung mit Mastergleichungen	144
6.3.1	Aufstellung und Kopplung der Mastergleichungen	144
6.3.2	Spezifische Geschwindigkeitskonstanten	145
6.3.3	Berechnung der Produktausbeuten	146
6.3.4	Ergebnisse und Diskussion	147
6.3.4.1	Spezifische Geschwindigkeitskonstanten und Energieverteilungen	147
6.3.4.2	Produktausbeuten	151

6.3.4.3	Folgemechanismen der O ₂ -Additionen an die Alkyldikale	156
6.3.4.4	Druckabhängige Bildung von Ameisensäure	157
6.4	Fazit und Ausblick	159
7	Ausblick	161
8	Anhang	163
8.1	Daten zu Kapitel 4	163
8.1.1	Kartesische Koordinaten der stationären Punkte	163
8.1.2	Schwingungswellenzahlen und Rotationskonstanten	164
8.1.3	Vergleich der Übergangszustände TS4.2(A-C)	165
8.1.4	CHEAT2-Energien für DNO ₃ + OD → NO ₃ + D ₂ O	165
8.1.5	IRC-Kurven für TS4.2(A-C) und perdeuterierte Analoga	166
8.1.6	Eigenwerte (angepasstes Modell ohne J-Restriktionen)	167
8.2	Daten zu Kapitel 5	168
8.2.1	Konvergenz des iterativen Verfahrens bei Initialisierung mit Deltafunktionen	168
8.2.2	Quasistationäre Verteilung von 2A (reversible Kopplung)	169
8.2.3	Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von $k_{ps,Senken}$	169
8.2.4	Einfluss von $k_{ps,Senken}$ auf die Intermediatkonzentration	170
8.3	Daten zu Kapitel 6	170
8.3.1	Kartesische Koordinaten der stationären Punkte	170
8.3.2	Schwingungswellenzahlen und Rotationskonstanten	188
8.3.3	Gehinderte innere Rotatoren	197
8.3.4	Dissoziationskanäle von OHS und ASE	199
8.3.5	Lennard-Jones-Parameter und Stoßzahlen	200
	Literaturverzeichnis	201

Abkürzungsverzeichnis

Kürzel	Bedeutung
BS-UDFT	Broken-Symmetry Unrestricted Density Functional Theory
CASPT2	Complete Active Space with Second-Order Perturbation Theory
CASSCF	Complete Active Space Self-Consistent Field
CBS-ex	Complete Basis Set Extrapolation
CC	Coupled Cluster
cc-pVXZ	Correlation-Consistent Polarized Valence Double (Triple, Quadruple ...) Zeta (X = D, T, Q, ...)
CCSD(T)	Coupled-Cluster with Single, Double and Perturbative Triple Excitations
CI	Configuration Interaction bzw. Criegee-Intermediat
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DZ	Double Zeta
(ρ -)ED	Exponential-Down (gewichtet mit der Zustandsdichte ρ)
eq	equilibrium
FG	Freiheitsgrade
FSS	Final Steady-State
GGA	Generalized Gradient Approximation
GIR	Gehinderter Innerer Rotator
GTO	Gaussian Type Orbital
HF(-SCF)	Hartree-Fock (Self-Consistent Field)
HK	Hartkugel
HO	Harmonischer Oszillator
ILT	Inverse Laplace-Transformation
IRC	Intrinsic Reaction Coordinate
ISS	Intermediate Steady-State
KS	Kohn-Sham
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals
LDA	Local Density Approximation
LIF	Laser-Induced Fluorescence

Kürzel	Bedeutung
LIM	Leuven Isoprene Mechanism
LJ	Lennard-Jones
MO	Molekülorbital
MP2	Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung
MRCISD	Multi-Reference Configuration Interaction with Single and Double Excitations
PHF	Potentialhyperfläche
PLP-LIF	Pulsed Laser Photolysis–Laser-Induced Fluorescence
RCCSD(T) (RDFT, RHF)	Restricted CCSD(T) (bzw. DFT, HF)
RK	Reaktionskoordinate
ROHF	Restricted Open-Shell Hartree-Fock
RRHO	Rigid Rotor–Harmonic Oscillator
RRK(M)	Rice, Ramsperger, Kassel, (Marcus)
SACM	Statistical Adiabatic Channel Model
SL	Stapladder
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer
SOA	Sekundäre Organische Aerosole
TST	Transition State Theory
TZ	Triple Zeta
UCCSD(T) (UDFT, UHF)	Unrestricted CCSD(T) (bzw. DFT, HF)
UV	Ultraviolett
vdW	van der Waals
VTST	Variational Transition State Theory
WKB	Wentzel, Kramers, Brillouin
WKB-IRC	Semiklassische Tunnelkorrektur (Wentzel, Kramers, Brillouin), kombiniert mit der IRC-Methode
ZPVE	Zero-Point Vibrational Energy

1 Zusammenfassung

Kinetische Daten von Elementarreaktionen in der Gasphase sind wichtig für das Verständnis und die Modellierung chemischer Prozesse in der Atmosphäre. In der vorliegenden Arbeit wurde die Kinetik verschiedener atmosphärenchemisch relevanter Reaktionssysteme mit Hilfe theoretischer Methoden untersucht. In allen drei Fallbeispielen sind chemisch aktivierte Intermediate relevant, sodass zur Berechnung der jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten $k(T,P)$ neben der statistischen Reaktionstheorie die Lösung von Mastergleichungen zur Beschreibung des Energietransfers erforderlich war. Letztere charakterisieren die Konkurrenz zwischen uni-/bimolekularen Elementarschritten des betrachteten Reaktanten oder Intermediats und seiner (Des-)aktivierung durch Stöße mit umgebenden Gasteilchen. Dieses Wechselspiel bedingt die Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten, die bei speziellen Typen von Gasphasenreaktionen auftritt. Als Grundlage solcher Mastergleichungsrechnungen sind molekulare Daten nötig, die im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe von quantenchemischen Methoden erhalten wurden.

Gegenstand des ersten Teils ist die Reaktion von Salpetersäure (HNO_3) mit dem Hydroxylradikal (OH):



HNO_3 fungiert in der Atmosphäre als Stickstoff-Reservoir-Substanz, die Stickoxide (NO_x) freisetzen kann, z.B. initiiert durch die Reaktion $\text{R}_{4.0}$. Darüber hinaus ist $\text{R}_{4.0}$ aufgrund der komplexen Temperatur- und Druckabhängigkeit und des ausgeprägten kinetischen Isotopeneffekts auch von fundamentalem Interesse. Ein wichtiger Gesichtspunkt war die theoretische Analyse von Daten aus laserspektroskopischen Experimenten, die in der Arbeitsgruppe von Dr. J. Crowley (MPI für Chemie, Mainz) für $T = 208 \dots 318 \text{ K}$ und $P = 25 \dots 930 \text{ mbar}$ durchgeführt wurden.

Bei der Charakterisierung der Potentialhyperfläche der Reaktion mit quantenchemischen Methoden wurden ein präreaktiver Komplex sowie drei verschiedene Übergangszustände gefunden, die jeweils zu $\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ führen. Damit ließen sich die experimentellen Hochdruckgrenzwerte von $k_{4.0}$ und $k_{4.8}$ ($\text{DNO}_3 + \text{OD} \rightarrow \text{NO}_3 + \text{D}_2\text{O}$ ($\text{R}_{4.8}$)) sehr gut reproduzieren, wobei die Schwellenenergie geringfügig angepasst werden musste

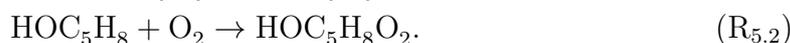
(+0,6 kJ mol⁻¹). Folgende Ausdrücke beschreiben die Temperaturabhängigkeit im Bereich 200...350 K:

$$k_{4,0}^{\infty}(T) = 1,25 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \left(\frac{T}{300 \text{ K}} \right)^{10,1} \exp(+4170 \text{ K}/T),$$

$$k_{4,8}^{\infty}(T) = 1,06 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \left(\frac{T}{300 \text{ K}} \right)^{8,5} \exp(+2790 \text{ K}/T).$$

Die Druckabhängigkeit von $k_{4,0}$ wurde durch die Mastergleichungsrechnungen qualitativ richtig wiedergegeben. Beim quantitativen Vergleich zeigte sich jedoch, dass das Modell den Falloff-Bereich von $k_{4,0}$ bei zu hohem Druck vorhersagt. Eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ließ sich durch eine Absenkung der Energie des präreaktiven Komplexes um -12 kJ mol^{-1} erreichen. Jedoch ist eine so starke Parameteranpassung zum einen in Anbetracht der verwendeten *ab-initio*-Methoden fragwürdig, zum anderen wurden damit experimentelle Befunde vom Modell vorhergesagt, die in der Praxis nicht zu beobachten sind. Der Widerspruch ließ sich teilweise auflösen, indem die berechnete Geschwindigkeitskonstante der Dissoziation des präreaktiven Komplexes durch einen parametrischen Ausdruck ersetzt wurde. Allerdings konnte nicht abschließend geklärt werden, warum die Theorie für diesen Reaktionsschritt kein befriedigendes Resultat ergab.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde der Mechanismus des oxidativen Abbaus von Isopren (C₅H₈), einem wichtigen biogenen Spurengas in der Troposphäre, untersucht. In zwei aufeinanderfolgenden Additionsschritten werden hierbei Peroxyradikale gebildet:



Diese Peroxyradikale können in verschiedenen Folgeschritten weiterreagieren. Von besonderem Interesse waren dabei intramolekulare Wasserstoffumlagerungen, die eine Rolle als OH-regenerierende Reaktionskanäle spielen. In dieser Arbeit wurde mit gekoppelten Mastergleichungen untersucht, inwiefern mehrfache chemische Aktivierung der intermediären Radikale die Kinetik dieser unimolekularen Reaktionen beeinflusst. Dabei zeigte sich, dass eine *reversible* Beschreibung von R_{5,2} essentiell ist. Zu diesem Zweck wurde ein neuartiges, iteratives Lösungsverfahren für die gekoppelten Mastergleichungen entwickelt und auf die Isopren-Oxidation angewendet. Die zugrundeliegenden quantenchemischen Daten wurden der Literatur entnommen bzw. teilweise selbst berechnet. Die Studie ergab, dass bei 298 K und 1 bar eine nahezu vollständige Stoßstabilisierung der Radikale stattfindet, sodass die Verwendung von Hochdruckgeschwindigkeitskonstanten adäquat ist. Für die H-Verschiebungen der beiden Peroxyradikal-Isomere ergab sich für $T = 298 \text{ K}$: $k_{5,3}^{\infty} = 7,9 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (1,2-HOC₅H₈O₂) und $k_{5,4}^{\infty} = 0,20 \text{ s}^{-1}$ ((Z)-1,4-HOC₅H₈O₂).

Der dritte Teil der Arbeit befasst sich mit der Ozonolyse von Cyclohexen (c-C₆H₁₀), einer Modellsubstanz für endozyklisch ungesättigte Terpene wie α -Pinen. Dr. T. Zeuch und Mitarbeiter (Universität Göttingen) konnten in Experimenten zeigen, dass bei

dieser Reaktion die Produktausbeute von kleinen Fragmentmolekülen wie Kohlenstoffmonoxid (CO), Ethen (C_2H_4) und Ameisensäure (HCOOH) mit steigendem Druck (20...1000 mbar) abnimmt. Dieses Verhalten wurde in der vorliegenden Arbeit mit Hilfe von Mastergleichungsrechnungen analysiert und interpretiert. Da die Reaktion von $c-C_6H_{10}$ mit Ozon (O_3) nach dem anfänglichen Additionsschritt über einen mehrstufigen Mechanismus mit überwiegend exothermen unimolekularen Reaktionsschritten verläuft, ist die chemische Aktivierung der Intermediate entscheidend für die Kinetik. Es existieren zwei Hauptreaktionswege, der Dioxiran- und der Vinylhydroperoxid-Pfad (DIOX und VHP), jeweils benannt nach charakteristischen Intermediaten.

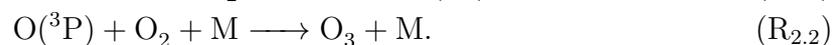
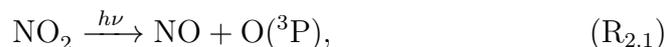
Molekulare Parameter aus Coupled-Cluster- und Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen dienten als Eingangsdaten für die hintereinandergeschalteten, gekoppelten Mastergleichungen. Bei der Analyse der Ergebnisse zeigte sich, dass für die Anfangsschritte die Stoßstabilisierung im betrachteten Druckbereich (20...1000 mbar) vernachlässigbar ist, sodass eine schnelle Sequenz von prompten Isomerisierungen stattfindet. Im VHP-Kanal spielt ein Radikal vom Vinyloxy-Typ die Schlüsselrolle, da es in Abhängigkeit vom Druck entweder sukzessive unter Bildung von CO und C_2H_4 fragmentiert oder stabilisiert wird, um anschließend mit O_2 zu reagieren. Im DIOX-Kanal treten hoch angeregte Carbonsäure- bzw. Ester-Intermediate auf, die bevorzugt ein Formyl- oder Vinyloxyradikal abspalten. Insbesondere das Formylradikal kann in Folgereaktionen zusätzliches CO bilden. Des Weiteren entstehen bei der Carbonsäure- bzw. Ester-Dissoziation chemisch aktivierte Alkyldradikale, die zusätzlich C_2H_4 generieren können. Eine schlüssige Erklärung für die druckabhängige HCOOH-Bildung wurde bislang nicht gefunden, möglicherweise sind hierfür Sekundärreaktionen der Produkte relevant. Mit Hilfe der beschriebenen Mechanismen konnte die experimentell beobachtete Druckabhängigkeit der CO- und C_2H_4 -Bildung qualitativ wiedergegeben werden. Die quantitative Übereinstimmung ließ sich verbessern, indem Schwellenenergien von wichtigen Reaktionsschritten innerhalb sinnvoller Grenzen angepasst wurden.

Das gemeinsame Motiv der drei untersuchten Systeme sind chemisch aktivierte Intermediate aufgrund eines exothermen bimolekularen Anfangsschrittes. Dabei ist $HNO_3 + OH$ eine typische komplexbildende Reaktion mit einem Folgeschritt. Im Fall der Isopren-Oxidation ergibt sich zusätzlich die Komplikation einer zweiten reversiblen Addition. Bei der Ozonolyse von Cyclohexen wiederum ist die chemische Aktivierung außerordentlich stark ausgeprägt, sodass eine Vielzahl an verzweigten Reaktionskanälen zugänglich ist. Damit demonstrieren diese Fallbeispiele die große Bandbreite an atmosphärenchemischen Reaktionen, in denen die chemische Aktivierung relevant und daher eine Beschreibung durch Mastergleichungen nötig ist.

2 Einleitung

Die Chemie der Troposphäre ist im Wesentlichen durch die oxidative Umwandlung von Spurengasen geprägt [1, 2]. Neben anorganischen Substanzen wie Schwefel- oder Stickoxiden befindet sich auch eine Vielfalt an biogenen [3] und anthropogenen [4] organischen Verbindungen in unserer Umgebungsluft. Sie können entweder durch physikalische Prozesse direkt aus der Atmosphäre entfernt oder vorher durch chemische Prozesse umgewandelt werden. Dabei spielen reaktive Spezies wie das Hydroxylradikal (OH) oder Ozon (O_3) eine Schlüsselrolle, da sie die entsprechenden Abbaumechanismen initiieren. Dieser Prozess wird häufig als atmosphärische Selbstreinigung bezeichnet, allerdings muss beachtet werden, dass dabei auch Sekundärschadstoffe entstehen können. Insbesondere in Großstädten mit starker Luftverschmutzung sind hohe Konzentrationen an Stickstoffmonoxid (NO) anzutreffen, welches in die Mechanismen eingreift und dabei zu Stickstoffdioxid (NO_2) oxidiert wird. Dieses wiederum führt zur Bildung des gesundheitsgefährdenden Ozons (s.u.). Ein weiterer Sekundärschadstoff, der erzeugt werden kann, ist das toxische und augenreizende Peroxyacetylnitrat [5]. Beide Phänomene sind typische Indikatoren des in den 1940er und 50er Jahren entdeckten Los-Angeles-Smogs [6, 7]. Dieser tritt auch in vielen anderen Großstädten mit hohen Abgasemissionen auf, vor allem an heißen, sonnigen Tagen.

Die Bildung der oxidierenden Spezies erfolgt hauptsächlich photolytisch, sodass die ultraviolette (UV) Strahlung der Sonne als treibende Kraft der atmosphärischen Oxidation angesehen werden kann [8, 9]. Ein wichtiger Reaktionspfad für die Ozonbildung geht von der Photolyse von NO_2 aus:



Auch der Transport aus der Stratosphäre ist eine Quelle troposphärischen Ozons [10]. In der Stratosphäre wird der für die Ozonbildung essentielle atomare Sauerstoff im 3P -Zustand durch die Spaltung von O_2 mit kurzwelliger UV-Strahlung ($\lambda < 242$ nm) erzeugt, deren Intensität in der Troposphäre sehr gering ist [2]:

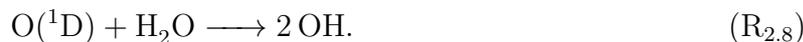


Der in der Stratosphäre stattfindende Reaktionszyklus, welcher Ozon auf- bzw. abbaut, wurde von Chapman bereits 1929 postuliert [11]. Neben der Reaktion R_{2.3} bilden dabei die folgenden Schritte den grundlegenden Mechanismus:



Dieser einfache Mechanismus wurde später durch Hinzufügen weiterer Reaktionszyklen und heterogener Prozesse erweitert (siehe z.B. den Übersichtsartikel von Solomon [12]), sodass das Konzentrationsprofil des stratosphärischen Ozons und auch dessen globale Abnahme durch anthropogene Einflüsse quantitativ erklärt werden konnte. Für diese Leistung erhielten Crutzen, Molina und Rowland 1995 den Chemie-Nobelpreis.

Zusätzlich zu seiner Rolle als Reaktionspartner für organische Substanzen ist Ozon die wichtigste photolytische OH-Quelle in der Troposphäre. Dabei sind Wellenlängen < 310 nm nötig, um elektronisch angeregte Sauerstoffatome zu erzeugen, die anschließend mit gasförmigem Wasser reagieren:



Neben O₃ und OH ist das Nitratradikal (NO₃) eine wichtige reaktive Substanz in der Troposphäre. Es ist vor allem nachts relevant, da es tagsüber schnell photolysiert wird. Die Konzentrationen aller reaktiven Spezies bestimmen die troposphärische Oxidationskapazität und damit die mittlere Lebensdauer von Spurengasen in der Troposphäre.

Die Oxidationsmechanismen sind oft sehr komplex und bestehen aus vielen aufeinanderfolgenden bzw. konkurrierenden Elementarschritten [13]. Dies gilt insbesondere für organische Substanzen, bei denen die Intermediate in Form von unterschiedlichen Isomeren vorliegen können. Um die Lebensdauern von Spurengasen in der Atmosphäre vorhersagen zu können, ist es unerlässlich, die Geschwindigkeitskonstanten der Abbaureaktionen zu kennen. Wenn zusätzlich die Emissionsquellen der einzelnen Substanzen quantifizierbar sind, können ihre Konzentrationen sowie ihre zeitliche und räumliche Verteilung mit atmosphärenchemischen Modellen beschrieben werden. Auch die entstehenden Produkte sind von Interesse, da sie beispielsweise zur Bildung von sekundären organischen Aerosolen (SOA) beitragen [14, 15]. Alternativ können sie durch physikalische Prozesse wie feuchte oder trockene Abscheidung aus der Troposphäre entfernt oder chemisch weiter zersetzt werden. Dadurch ergibt sich ein komplexes Netzwerk aus Elementarreaktionen, die in detaillierten chemischen Modellen berücksichtigt werden müssen [16]. Entsprechend sind chemische Prozesse in der Troposphäre häufig weniger umfassend verstanden als z.B. die stratosphärische Ozonchemie [17–19].

Eine wichtige Informationsquelle für kinetische Daten atmosphärenchemisch relevanter Reaktionen sind Laborstudien (siehe z.B. [20, 21]). Doch auch die Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten und Produktausbeuten mit Hilfe quantenchemischer Methoden und der statistischen Reaktionstheorie hat in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen [22]. Das Idealziel ist dabei eine „voraussagende“, parameterfreie Theorie zur Berechnung von kinetischen Daten (siehe z.B. [23]), ohne jegliche empirische Elemente. Dieses Ideal ist allerdings schwierig zu realisieren, insbesondere für mittelgroße Moleküle (≥ 5 Atome), bei denen oft Abstriche hinsichtlich der Wahl der quantenchemischen Methode gemacht werden müssen. Mit hochgenauen Extrapolationsverfahren wie dem HEAT-Protokoll [24] können zwar thermochemische Daten mit einem Fehler $< 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ erhalten werden, allerdings ist der Rechenaufwand für praktische Anwendungen beim jetzigen Stand der Technik meist zu hoch. Ein weiteres Problem stellt der intermolekulare Energietransfer dar (s.u.), der in der Regel semiempirisch beschrieben werden muss. Daher ist in der theoretischen Reaktionskinetik der Vergleich mit gemessenen Daten ein wichtiger Aspekt. Die Theorie kann so bei der Interpretation von Experimenten behilflich sein, den Anstoß zu neuen experimentellen Studien geben oder nach sinnvoller Anpassung an die Messdaten Vorhersagen für experimentell unzugängliche Bedingungen treffen.

Die Geschwindigkeitskonstanten von atmosphärenchemischen Reaktionen sind häufig nicht nur von der Temperatur, sondern auch vom Druck abhängig. Eine Besonderheit von Gasphasenreaktionen, im Gegensatz zu Reaktionen in kondensierter Phase, ist das Phänomen, dass die jeweiligen Reaktanten oder Intermediate nicht zwingend in einer thermischen Energieverteilung vorliegen. Während in der flüssigen oder festen Phase die Kopplung der inneren molekularen Freiheitsgrade an die Umgebung sehr effizient ist, sind in der Gasphase einzelne inelastische Stoßereignisse mit dem Badgas für den Energietransfer verantwortlich. Die Stoßfrequenz ist dabei annähernd proportional zum Druck – typischerweise finden bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck 10^{10} Stöße pro Molekül und Sekunde statt –, und die mittleren übertragenen Energien bewegen sich in der Größenordnung $\sim 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ [25], was im Vergleich zu den auftretenden Gesamtenergien relativ gering ist. Dadurch läuft die stoßinduzierte Energieübertragung unter Umständen auf einer ähnlichen Zeitskala wie die chemischen Reaktionen selbst ab. Die oben genannten atmosphärischen Spezies reagieren meist in stark exothermen Reaktionen mit den Spurengasen, sodass die zunächst gebildeten Intermediate eine hohe innere Energie aufweisen. Diese sogenannte chemische Aktivierung bedingt eine veränderte Reaktivität des Intermediats im Vergleich zum thermischen Fall sowie eine Druckabhängigkeit der Kinetik. In solchen Fällen ist eine Beschreibung mit Mastergleichungen nötig [26], die der Konkurrenz zwischen chemischen Elementarschritten und der (Des-)aktivierung der betrachteten Substanz durch Stöße Rechnung trägt.

Im Rahmen dieser Arbeit werden drei atmosphärenchemisch relevante Reaktionssysteme diskutiert, bei denen der Einfluss der chemischen Aktivierung berücksichtigt werden muss. In Kapitel 3 werden zunächst die theoretischen Grundlagen der durchgeführten Studien beschrieben. Ein wichtiges Augenmerk liegt dabei auf dem Aufstellen, der Lösung und der kinetischen Interpretation von Mastergleichungen. Zudem

werden die Grundlagen der quantenchemischen Methoden besprochen, die zur Charakterisierung der Reaktionsmechanismen angewendet wurden.

Kapitel 4 beschäftigt sich mit der Reaktion $\text{HNO}_3 + \text{OH}$, die für die relativen Konzentrationen verschiedener sauerstoffhaltiger Stickstoffverbindungen in der Atmosphäre relevant ist. Zudem weist ihre Geschwindigkeitskonstante eine ungewöhnliche Temperatur- und Druckabhängigkeit auf. Zum Vergleich mit den gewonnenen theoretischen Daten werden experimentelle Werte bei variablem T und P herangezogen, die in der Arbeitsgruppe von J. Crowley am Max-Planck-Institut für Chemie (Mainz) gemessen wurden.

Die durch das OH-Radikal initiierte Oxidation von Isopren ist Gegenstand des Kapitels 5. Isopren ist nach Methan die mengenmäßig bedeutendste biogene Verbindung in der Troposphäre und damit für atmosphärenchemische Modelle von großem Interesse. Isomerisierungsreaktionen der intermediären Peroxyradikale, die zur OH-Regeneration beitragen können, stehen im Fokus der kinetischen Untersuchung der vorliegenden Arbeit. Insbesondere wird analysiert, inwiefern mehrfache chemische Aktivierung diese unimolekularen Reaktionsschritte beeinflusst. Dazu dienen gekoppelte Mastergleichungen, deren Lösung mit einem eigens dafür entwickelten, iterativen Verfahren erfolgt. Basierend darauf wird der Einfluss von nichtthermischen Energieverteilungen der Intermediate auf die Geschwindigkeitskonstanten und Ausbeuten untersucht.

In Kapitel 6 wird schließlich die Reaktion von Ozon mit Cyclohexen betrachtet, welches als Modellsubstanz für natürlich vorkommende endozyklische Olefine angesehen werden kann. Der komplexe mehrstufige Mechanismus verläuft über verschiedene chemisch aktivierte Intermediate, wobei das Verzweigungsverhältnis der Reaktionskanäle druckabhängig ist. Mastergleichungsrechnungen dienen der Vorhersage der druckabhängigen Ausbeuten von Kohlenstoffmonoxid (CO) und Ethen (C_2H_4), wobei experimentelle Daten von T. Zeuch und Mitarbeitern (Universität Göttingen) zum Vergleich herangezogen werden.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Theorie des Übergangszustands für kanonische Geschwindigkeitskonstanten $k(T)$

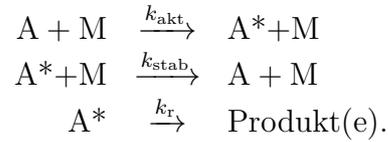
Die konventionelle Theorie des Übergangszustands (engl. *transition state theory*, TST) nach Eyring [27], Evans und Polanyi [28] (siehe auch [29]) eignet sich im Wesentlichen zur Beschreibung der temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstanten von direkten bimolekularen Reaktionen über eine Potentialbarriere, $A + B \rightarrow P (+Q)$. „Direkt“ bedeutet hier, dass die Reaktanten A und B im Verlauf *eines* Stoßereignisses reagieren und vor der eigentlichen Reaktion keine Bindung miteinander eingehen. Im Gegensatz dazu weisen komplexbildende bimolekulare Reaktionen nach dem Schema $A + B \rightleftharpoons C \rightarrow P (+Q)$ ein komplizierteres, temperatur- und druckabhängiges Verhalten auf. Auch die Kinetik unimolekularer Reaktionen hängt in der Regel von T und P ab. Mastergleichungen sind in diesen Fällen geeignet, um die Kinetik quantitativ zu beschreiben (s. Abschn. 3.2). Im Grenzfall hoher Drücke kann jedoch bei beiden Reaktionstypen angenommen werden, dass die energieabhängigen Besetzungszahlen der Freiheitsgrade des Reaktanten bzw. Intermediats einer Boltzmann-Verteilung gehorchen. Die entsprechende Geschwindigkeitskonstante ist dann druckunabhängig und wird als kanonische oder Hochdruck-Geschwindigkeitskonstante bezeichnet. Für diesen Grenzfall ist wie bei einer direkten bimolekularen Reaktion die TST anwendbar. Die TST-Geschwindigkeitskonstante ist durch die Eyring-Gleichung gegeben:

$$k(T) = \kappa L \frac{k_B T}{h} \frac{q^\ddagger(T)/V}{\prod_i q_{R,i}(T)/V} \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right). \quad (3.1)$$

Dabei sind $q(T)$ die kanonischen Einteilchen-Zustandssummen, wobei \ddagger den Übergangszustand und der Index R den/die Reaktanten bezeichnet. V ist das Volumen, T die Temperatur, k_B die Boltzmann-Konstante und h das Plancksche Wirkungsquantum. E_0 ist die Energiebarriere oder Schwellenenergie, also die Energiedifferenz der Rotations-Schwingungs-Grundzustände des Übergangszustands und der/des Reaktanten. L ist die sogenannte Reaktionswegentartung (s. Abschn. 3.3.1) und κ ein Korrekturfaktor, der z.B. Quanteneffekte oder das mehrfache Überqueren des Übergangszustands berücksichtigt. Trotz ihrer Einfachheit erhält man mit der TST in vielen Anwendungsfällen erstaunlich gute Resultate. Neuere Entwicklungen und Erweiterungen der TST sind z.B. in den Übersichtsartikeln von Truhlar *et al.* [30] und Fernández-Ramos *et al.* [31] beschrieben.

3.2 Die Mastergleichung

Zur quantitativen Beschreibung der Temperatur- und Druckabhängigkeit von unimolekularen Reaktionen, Rekombinationsreaktionen und komplexbildenden bimolekularen Reaktionen eignen sich Mastergleichungen. Detaillierte Informationen zum Thema finden sich in Lehrbüchern zur Kinetik unimolekularer Reaktionen [32–34] und verschiedenen Übersichtsartikeln [26, 35, 36]. Die zugrundeliegende Idee, dass die Konkurrenz zwischen reaktiven Elementarschritten und der Aktivierung bzw. Stabilisierung des betrachteten Reaktanten oder Intermediats (im Folgenden A) durch inelastische Stöße mit dem umgebenden Badgas (M) entscheidend ist, geht auf Lindemann zurück [37]. Er entwickelte einen vereinfachten Mechanismus, der die Druckabhängigkeit von thermischen unimolekularen Reaktionen qualitativ korrekt beschreibt:



Dabei steht A^* für ein schwingungs- und rotationsangeregtes Molekül A. Im Grenzfall niedriger Badgastteilchendichte $[M]$ ist die beobachtete unimolekulare Geschwindigkeitskonstante proportional zu $[M]$ (und damit zum Druck P): $k_0 = k_{\text{akt}}[M]$. Im Grenzfall hoher Teilchendichte $[M]$ (bzw. P) ergibt sich ein konstanter Wert, $k^\infty = k_r k_{\text{akt}}/k_{\text{stab}}$. Im Bereich dazwischen, dem sogenannten Falloff-Bereich, flacht die Kurve $k_{\text{uni}}([M])$ mit steigendem $[M]$ ab und nähert sich dem Hochdruckgrenzwert an. Vor allem in diesem Bereich ist die quantitative Übereinstimmung des Modells mit experimentellen Daten oft unzureichend.

Ein realistischeres Bild ergibt sich, wenn das simple Zwei-Zustands-Modell durch ein energie- und dreimpuls aufgelöstes Modell ersetzt wird. Die Aktivierung bzw. Stabilisierung ist dann nicht zwangsläufig ein einstufiger Prozess, außerdem kann die ausgeprägte Energieabhängigkeit von k_r berücksichtigt werden. Die zeitliche Entwicklung der Population des Moleküls A lässt sich allgemein durch folgende Mastergleichung beschreiben:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} n(E, J, t) = \omega \left[\sum_{J'=0}^{\infty} \int_0^{\infty} n(E', J', t) P(E, J, E', J') dE' - n(E, J, t) \right] \\ - \sum_{l=1}^{N_r} n(E, J, t) k_l(E, J) + \sum_{m=1}^{N_q} R_m(t) \tilde{f}_m(E, J). \end{aligned} \quad (3.2)$$

Hier ist $n(E, J, t)$ die Population in Abhängigkeit von der Zeit t , der Energie E und der Drehimpulsquantenzahl J , ω die Stoßfrequenz zwischen A (bzw. A^*) und den Badgasmolekülen M, $P(E, J, E', J')$ die Wahrscheinlichkeitsdichte für stoßinduzierte Übergänge von (E', J') nach (E, J) , $k_l(E, J)$ die spezifische Geschwindigkeitskonstante des l -ten unimolekularen Reaktionskanals von A (insgesamt N_r), $R_m(t)$ die Reaktionsgeschwindigkeit des m -ten Bildungskanal (insgesamt N_q) und $\tilde{f}_m(E, J)$ die zugehörige

normierte (Symbol: \sim) Eingangsverteilung. Der erste Summand beschreibt den Populationszuwachs bzw. -abfall der Niveaus durch Stöße, der zweite die Depopulation durch unimolekulare Reaktionen und der dritte die Bildung von A durch vorgelagerte Reaktionsschritte. Dieser Quellterm erlaubt damit auch die Anwendung auf Rekombinations- und komplexbildende bimolekulare Reaktionen. Es ist zu beachten, dass die Mastergleichung hier in Kontinuumsform gegeben ist, d.h. die eigentlich quantisierte Größe E wird gemäß klassischer Näherung als kontinuierlich aufgefasst. Diese Näherung ist für hohe Energien (im Bereich typischer Schwellenenergien unimolekularer Reaktionen) und mittelgroße Moleküle meist adäquat. In der Praxis wird die zweidimensionale Mastergleichung (Variablen E, J) häufig auf eine Dimension reduziert (E), indem die Drehimpulsabhängigkeit der einzelnen Größen vernachlässigt wird, oder die Größen für *eine*, dem Problem angepasste, mittlere Quantenzahl $\langle J \rangle$ berechnet werden. Dieses Vorgehen ist unter anderem deshalb notwendig, weil in der Regel kaum Informationen über J -abhängige Stoßübergangswahrscheinlichkeiten P vorhanden sind.

Die Kontinuumsgleichung wird außerdem meist diskretisiert, indem die Energieskala in Intervalle endlicher Breite aufgeteilt und auf eine Maximalenergie beschränkt wird. Daraus folgt die Matrix-Vektor-Form der eindimensionalen Mastergleichung:

$$\frac{d\mathbf{N}(t)}{dt} = -[\omega(\mathbf{I} - \mathbf{P}) + \mathbf{K}]\mathbf{N}(t) + \sum_{m=1}^{N_q} R_m(t)\tilde{\mathbf{F}}_m = -\mathbf{J}\mathbf{N}(t) + \sum_{m=1}^{N_q} R_m(t)\tilde{\mathbf{F}}_m. \quad (3.3)$$

\mathbf{I} bezeichnet dabei die Einheitsmatrix, die restlichen Symbole entsprechen – bis auf die hier nicht berücksichtigte J -Abhängigkeit – denen in Gl. (3.2). Die Ab- bzw. Anwesenheit des letzten Summanden in Gl. (3.3) unterscheidet die beiden in der Praxis wichtigen Fälle thermischer bzw. chemischer Aktivierung, die in den nächsten Abschnitten diskutiert werden.

3.2.1 Mastergleichung für thermische Aktivierung

Für eine *thermisch* aktivierte unimolekulare Reaktion ist der letzte Summand in Gl. (3.3) gleich null, d.h. es existieren keine Reaktionen, die A bilden. Schematisch ist dies in Abb. 3.1 für zwei Reaktionskanäle dargestellt. Die Lösung der Mastergleichung lautet dann:

$$\mathbf{N}(t) = \sum_{i=1}^n a_i \exp(-\lambda_i t) \mathbf{E}_i. \quad (3.4)$$

Dabei sind \mathbf{E}_i und λ_i die Eigenvektoren bzw. Eigenwerte der in Gl. (3.3) definierten Matrix \mathbf{J} , und die Koeffizienten a_i ergeben sich durch Projektion der Anfangspopulation auf die Eigenvektoren:

$$\mathbf{N}(t=0) = \sum_{i=1}^n a_i \mathbf{E}_i. \quad (3.5)$$

Die Eigenwerte λ_i sind alle positiv, ansonsten wäre $\mathbf{N}(t)$ für $t \rightarrow \infty$ divergent und damit physikalisch nicht sinnvoll. In praktischen Anwendungen zeigt sich weiterhin

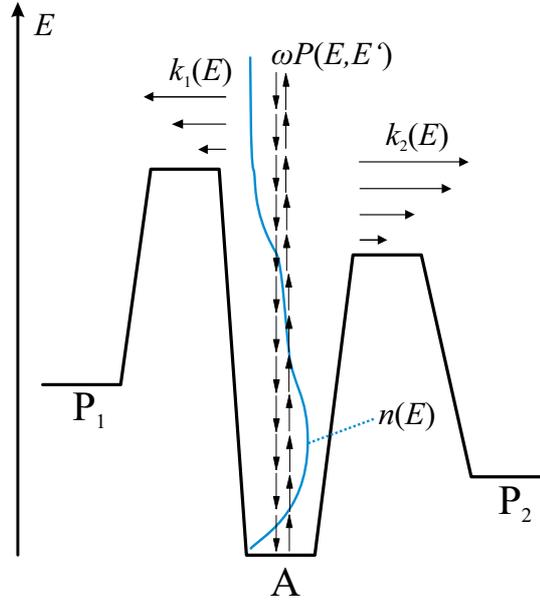


Abbildung 3.1: Schema einer thermischen unimolekularen Reaktion mit zwei Reaktionskanälen.

häufig über einen weiten Temperatur- und Druckbereich, dass der kleinste Eigenwert λ_1 von den restlichen separiert ist, d.h.: $\lambda_1 \ll \lambda_2 < \lambda_3 < \dots < \lambda_n$, wobei λ_2 bis λ_n in einer ähnlichen Größenordnung wie die Stoßzahl ω liegen. λ_1 wird als chemisch signifikanter Eigenwert, λ_2 bis λ_n werden als Energie-Relaxations-Eigenwerte bezeichnet [38]. Die Separation hat zur Folge, dass nach einer kurzen Induktionsperiode $\tau > 1/\lambda_2$ alle Exponentialterme in Gl. (3.4), bis auf denjenigen mit $i = 1$, vernachlässigbar klein sind, sodass die zeitliche Änderung der Konzentration von A nur noch durch λ_1 bestimmt wird:

$$\begin{aligned} \mathbf{N}(t) &\approx a_1 \exp(-\lambda_1 t) \mathbf{E}_1 \text{ und} \\ [A](t) = \sum_i \mathbf{N}_i(t) \delta E &\approx a_1 \sum_i (\mathbf{E}_1)_i \delta E \exp(-\lambda_1 t), \end{aligned} \quad (3.6)$$

wobei δE die Intervallbreite der Diskretisierung ist. Der Ausdruck für die Gesamtkonzentration $[A]$ entspricht dem integrierten Zeitgesetz einer Reaktion 1. Ordnung, mit $[A]_0 = a_1 \sum_i (\mathbf{E}_1)_i \delta E$ sowie $k_{\text{uni}}(T, P) = \lambda_1$. Die beobachtbare, über alle Reaktionskanäle summierte Geschwindigkeitskonstante entspricht also gerade dem kleinsten Eigenwert von \mathbf{J} , während der korrespondierende Eigenvektor \mathbf{E}_1 die energetische Verteilung von A nach der Induktionsperiode τ charakterisiert. Es lässt sich zeigen, dass die individuellen unimolekularen Geschwindigkeitskonstanten der Kanäle durch

Mittelung der energiespezifischen Geschwindigkeitskonstanten über diese pseudostationäre Verteilung¹ gegeben sind:

$$k_l(T,P) = \sum_{i=1}^n k_l(E_i) \left(\tilde{\mathbf{E}}_1 \right)_i \delta E. \quad (3.7)$$

Die Verteilung $\tilde{\mathbf{E}}_1$ ist folgendermaßen normiert (im weiteren Verlauf ist mit der Tilde-Notation (\sim) über Vektoren jeweils eine analoge Normierung gemeint):

$$\sum_{i=1}^n \left(\tilde{\mathbf{E}}_1 \right)_i \delta E = 1. \quad (3.8)$$

Das hier dargestellte Verfahren lässt sich für komplexe Systeme mit mehreren untereinander gekoppelten chemischen Spezies (sogenannte *Multiwell*-Systeme) verallgemeinern. Der Vektor \mathbf{N} enthält dann Informationen über die energieabhängige Population aller N_{chem} Spezies. In der Mastergleichung (3.3) treten dann zusätzliche Terme auf, die die gegenseitige Umwandlung durch die Isomerisierungsreaktionen beschreiben. Die mathematische *Struktur* der Mastergleichung bleibt allerdings unverändert, sodass auch hier die Lösung gemäß Gl. (3.4) gültig ist. Für die Eigenwerte gilt im Normalfall $\lambda_1 < \dots < \lambda_{N_{\text{chem}}} \ll \lambda_{N_{\text{chem}}+1} < \dots < \lambda_n$. Demnach entspricht die Anzahl der chemisch signifikanten Eigenwerte der Anzahl chemischer Spezies, was in Abschn. 3.2.2 von Bedeutung sein wird. Die Berechnung von makroskopischen Geschwindigkeitskonstanten basiert ebenso auf einer Analyse der Eigenwerte und -vektoren, ist jedoch komplexer als im Fall einfacher unimolekularer Reaktionen [39].

3.2.2 Mastergleichung für chemische Aktivierung

Tritt in der Mastergleichung ein Term auf, der die Bildung der betrachteten Spezies durch eine Assoziationsreaktion beschreibt ($N_q \neq 0$), spricht man von einer *chemisch* aktivierten unimolekularen Reaktion bzw. einer komplexbildenden bimolekularen Reaktion. Deren Verhalten unterscheidet sich deutlich von dem einer thermisch aktivierten Reaktion, da durch den bimolekularen Anfangsschritt fortlaufend Moleküle A nachgebildet werden. Da die Assoziation exotherm ist, besitzen die Moleküle zunächst eine hohe innere Energie. Sie können entweder durch Stöße mit dem Badgas stabilisiert werden oder direkt („prompt“) zurück zu den Edukten oder weiter zu den Produkten reagieren. Die Konkurrenz dieser Prozesse ist wiederum stark druckabhängig. Auch die Anregung von bereits stabilisierten Molekülen ist möglich, sodass unter bestimmten Bedingungen die Überlagerung von prompten und thermischen Reaktionen beobachtet wird.

Bei der Beschreibung der chemischen Aktivierung mit Mastergleichungen sind zwei unterschiedliche Ansätze üblich (hier Methode A und B genannt), die beide von Gl.

¹Pseudostationär bedeutet in diesem Zusammenhang, dass $\mathbf{N}(t)$ zwar nicht stationär ist (zeitlicher Abfall nach Gl. (3.6)), dass jedoch die *normierte* Verteilung zeitlich unverändert bleibt.

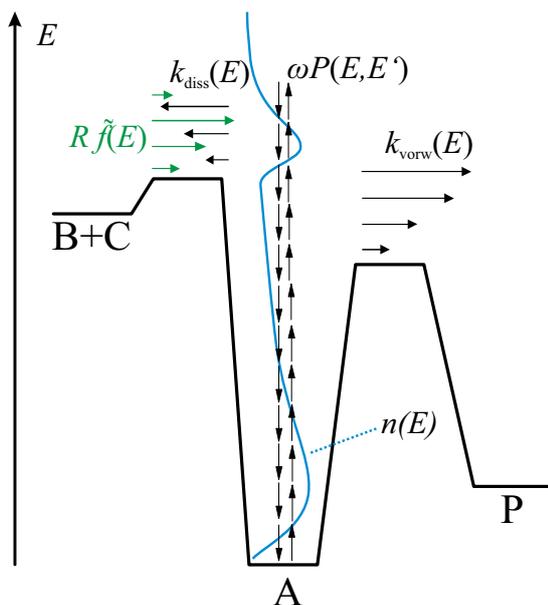


Abbildung 3.2: Schema einer komplexbildenden bimolekularen Reaktion vom Typ $B + C \rightleftharpoons A \rightarrow P$. Aufgrund der exothermen Bildungsreaktion ist das Intermediat A chemisch aktiviert.

(3.2) bzw. (3.3) ausgehen und im Folgenden vorgestellt werden. Dabei wird der Einfachheit halber der am häufigsten auftretende Fall $N_q = 1$ betrachtet, also die Bildung des Intermediats durch genau einen Kanal $B + C \rightarrow A$. In Kap. 5 wird näher erläutert, wie die Bildung durch zwei verschiedene Kanäle behandelt werden kann. Außerdem wird lediglich *ein* Folgeschritt $A \rightarrow P$ diskutiert. Eine schematische Darstellung des Modellbeispiels ist in Abb. 3.2 gegeben. Sowohl Methode A als auch B sind problemlos auf mehrere Reaktionskanäle erweiterbar. Auch das Abfangen des betrachteten Intermediats A durch eine bimolekulare Reaktion mit einer Spezies D (wobei $[D] \gg [A]$) lässt sich in beide Modelle integrieren. Die entsprechende Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung $k_{A+D}[D]$ muss lediglich in der Matrix \mathbf{K} berücksichtigt werden (siehe Gl. (3.3)). Die Auswirkungen solcher bimolekularen Konkurrenzreaktionen auf die Kinetik von chemisch aktivierten Intermediaten wurden z.B. von Olzmann [40] und Maranzana *et al.* [41] diskutiert.

Methode der nicht spezifizierten Bildungsgeschwindigkeit R (Methode A)

Methode A ist der traditionelle Formalismus für chemisch aktivierte Reaktionen, der u.a. von Hoare [42] und Kohlmaier und Rabinovitch [43] eingeführt wurde. Danach wird die Intermediatbildung als Produkt der zeitlich konstanten Reaktionsgeschwindigkeit R und des normierten Vektors $\tilde{\mathbf{F}}$, der die Eingangsverteilung beschreibt, formuliert:

$$\frac{d\mathbf{N}(t)}{dt} = -\mathbf{J}\mathbf{N}(t) + R\tilde{\mathbf{F}}. \quad (3.9)$$

Die Näherung eines konstanten R impliziert, dass der Verbrauch der Edukte B und C, und damit die Änderung von R , auf einer längeren Zeitskala als die Änderung der Population $\mathbf{N}(t)$ abläuft. Die zeitabhängige Lösung von Gl. (3.9) mit der Anfangsbedingung $\mathbf{N}(0) = \mathbf{0}$ wurde von Snider [44] sowie Schranz und Nordholm [45] angegeben:

$$\mathbf{N}(t) = R \sum_{i=1}^n e_i \frac{1 - \exp(-\lambda_i t)}{\lambda_i} \mathbf{E}_i, \quad (3.10)$$

wobei λ_i und \mathbf{E}_i den Eigenwerten bzw. -vektoren von \mathbf{J} entsprechen. Die Koeffizienten e_i können durch Projektionen von $\tilde{\mathbf{F}}$ auf die Eigenvektoren \mathbf{E}_i erhalten werden:

$$\tilde{\mathbf{F}} = \sum_{i=1}^n e_i \mathbf{E}_i. \quad (3.11)$$

Es ist anzumerken, dass die Matrix \mathbf{J} hier identisch zur entsprechenden Matrix im Fall thermischer Aktivierung ($R\tilde{\mathbf{F}} = \mathbf{0}$) ist. Daher ergibt sich auch dasselbe Eigenwertspektrum, also in der Regel eine Separation des kleinsten Eigenwerts λ_1 von den restlichen Eigenwerten. Dieser Eigenwert λ_1 entspricht gerade der inversen thermischen Lebensdauer von A, wie im vorherigen Abschnitt gezeigt wurde. Je nachdem, ob die betrachtete Zeitskala kürzer oder länger als die thermische Lebensdauer τ ist, werden verschiedene quasistationäre Regimes beobachtet [44, 45]:

Finales quasistationäres Regime (engl. *final steady-state*, FSS) Dieses Regime ist – unabhängig von der Eigenwertseparation – für $t \gg \tau$ beobachtbar. Hier gilt $t \gg \lambda_i^{-1} \forall i = 1, \dots, n$. Demnach vereinfacht sich Gl. (3.10) zu:

$$\mathbf{N}(t) \approx \mathbf{N}^{\text{FSS}} = R \sum_{i=1}^n \frac{e_i}{\lambda_i} \mathbf{E}_i. \quad (3.12)$$

Alternativ ergibt sich die FSS-Lösung, indem in Gl. (3.9) $(d/dt)\mathbf{N}(t) = \mathbf{0}$ gesetzt wird:

$$\mathbf{N}^{\text{FSS}} = R\mathbf{J}^{-1}\tilde{\mathbf{F}}. \quad (3.13)$$

Die Äquivalenz beider Darstellungsweisen lässt sich leicht zeigen, wobei die Anwendung von Gl. (3.13) den Vorteil hat, dass lediglich eine Inversion und keine Diagonalisierung von \mathbf{J} durchgeführt werden muss. Im FSS gilt für die gesamte Population von A, gleich ob angeregt oder stabilisiert, die Annahme der Quasistationarität. Die Niveaus unterhalb der Barrieren für die Vorwärts- bzw. Rückreaktion sind gerade so stark populiert, dass sich die Stoßstabilisierung und -aktivierung ausgleichen; es findet also keine *Netto*-Stabilisierung statt. Im FSS-Regime überlagern sich die prompten und thermischen unimolekularen Reaktionen des Intermediats A. Die Geschwindig-

keitskonstanten k bzw. relativen Ausbeuten Y für die Vorwärts- und Rückreaktion von A können durch folgende Beziehungen erhalten werden:

$$k_{\text{vorw/diss}}^{\text{FSS}}(T,P) = \sum_{i=1}^n k_{\text{vorw/diss}}(E_i) \left(\tilde{\mathbf{N}}^{\text{FSS}} \right)_i \delta E, \quad (3.14)$$

$$Y_{\text{vorw/diss}}^{\text{FSS}}(T,P) = \sum_{i=1}^n k_{\text{vorw/diss}}(E_i) \frac{\left(\mathbf{N}^{\text{FSS}} \right)_i}{R} \delta E. \quad (3.15)$$

Die beobachtete Geschwindigkeitskonstante der bimolekularen Reaktion $B + C \rightarrow$ Produkt(e) im FSS lässt sich mit der Hochdruck-Rekombinations-Geschwindigkeitskonstante und dem Ausbeutefaktor der Vorwärtsreaktion ausdrücken:

$$k_{\text{beob}}^{\text{FSS}}(T,P) = k_{B+C}^{\infty}(T) \cdot Y_{\text{vorw}}^{\text{FSS}}(T,P) = k_{B+C}^{\infty}(T) \frac{k_{\text{vorw}}^{\text{FSS}}(T,P)}{k_{\text{vorw}}^{\text{FSS}}(T,P) + k_{\text{diss}}^{\text{FSS}}(T,P)}. \quad (3.16)$$

Zwischenzeitliches quasistationäres Regime (engl. *intermediate steady-state, ISS*) Hier gilt $\{\lambda_n^{-1} \dots \lambda_2^{-1}\} \ll t \ll \lambda_1^{-1}$. Das ISS lässt sich also nur beobachten, wenn eine ausreichende Separation von λ_1 und λ_2 gegeben ist, und die untersuchte Zeitskala kürzer als die thermische Lebensdauer τ von A ist. Gl. (3.10) lässt sich vereinfachen zu:

$$\begin{aligned} \mathbf{N}(t) \approx \mathbf{N}^{\text{ISS}}(t) &= R \left[e_1 \mathbf{E}_1 t + \sum_{i=2}^n \frac{e_i}{\lambda_i} \mathbf{E}_i \right] \\ \mathbf{N}^{\text{ISS}}(t) &= \mathbf{N}^{\text{FSS}} + R e_1 \mathbf{E}_1 \left(-\frac{1}{\lambda_1} + t \right). \end{aligned} \quad (3.17)$$

Im ISS ist nur für die angeregten Moleküle A^* oberhalb der Schwellenenergien die Quasistationaritätsbedingung erfüllt, während die Population unterhalb der Schwelle noch dabei ist anzuwachsen. Insbesondere findet keine wesentliche Stoßaktivierung von Molekülen in Niveaus unterhalb der Barrieren statt. In diesem Regime werden die prompten Reaktionen $A^* \rightarrow B + C$, $A^* \rightarrow P$ sowie die Stabilisierung $A^* \rightarrow A$ beobachtet. Die Netto-Stabilisierungsgeschwindigkeit R_S (und die entsprechende relative Ausbeute S) lässt sich durch die zeitliche Änderung der Gesamtkonzentration von A ausdrücken [45]:

$$R_S(T,P) = \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^n \mathbf{N}_i^{\text{ISS}}(t) \delta E = R e_1 \sum_{i=1}^n (\mathbf{E}_1)_i \delta E, \quad (3.18)$$

$$S(T,P) = \frac{R_S}{R} = e_1 \sum_{i=1}^n (\mathbf{E}_1)_i \delta E. \quad (3.19)$$

Die Ausbeuten der Vorwärts- und Rückreaktion sind durch Aufsummieren der entsprechenden energieabhängigen Flüsse Φ zugänglich:

$$Y_{\text{vorw/diss}}^{\text{ISS}}(T,P) = \frac{\sum_j (\Phi_{\text{vorw/diss}})_j \delta E}{R} = \frac{\sum_j k_{\text{vorw/diss}}(E_j) \mathbf{N}_j^{\text{ISS}} \delta E}{R}. \quad (3.20)$$

Aufgrund der Voraussetzung $t \ll \lambda_1^{-1}$ kann der Ausdruck für \mathbf{N}^{ISS} in Gl. (3.17) vereinfacht werden zu:

$$\mathbf{N}^{\text{ISS}}(t) \approx \mathbf{N}^{\text{FSS}} - R \frac{e_1}{\lambda_1} \mathbf{E}_1 = R \sum_{i=2}^n \frac{e_i}{\lambda_i} \mathbf{E}_i. \quad (3.21)$$

Damit gilt für die Ausbeuten:

$$Y_{\text{vorw/diss}}^{\text{ISS}}(T,P) = \sum_{j=1}^n k_{\text{vorw/diss}}(E_j) \sum_{i=2}^n \frac{e_i}{\lambda_i} (\mathbf{E}_i)_j \delta E. \quad (3.22)$$

Alternativ lassen sich die Ausbeuten durch ein vereinfachtes Modell – ähnlich wie beim FSS – ohne Eigenwertanalyse berechnen. Dafür wird die meist sehr gute Näherung genutzt, dass im ISS die Stoßaktivierung aus den Niveaus unterhalb der Schwellenenergien vernachlässigbar ist. Diese Niveaus werden also als irreversible Senken betrachtet, und in der Mastergleichung wird dies als sogenannte absorbierende Barriere bei der Energie E_{abs} implementiert. Alle Übergangswahrscheinlichkeiten $P(E,E')$ mit $E' < E_{\text{abs}} \wedge E > E_{\text{abs}}$ sind in diesem Modell gleich null, d.h. die Stoßaktivierung von Zuständen unterhalb der Barriere in Zustände oberhalb ist verboten. Die Population der Zustände unterhalb der Barriere muss in der Mastergleichung nicht berücksichtigt werden, sodass sich die Dimension n von $\mathbf{N}(t)$ und den anderen Vektoren/Matrizen verringert. Die absorbierende Barriere wird in der Regel knapp unterhalb der niedrigsten Schwellenenergie platziert. Die Mastergleichung hat nun eine modifizierte Form:

$$\frac{d\bar{\mathbf{N}}(t)}{dt} = -\bar{\mathbf{J}}\bar{\mathbf{N}}(t) + R\bar{\mathbf{F}}, \quad (3.23)$$

wobei der Balken über den Größen die Verringerung der Dimension sowie die Implementierung der Barriere symbolisiert. Analog zu Gleichung (3.13) kann jetzt die quasistationäre Population von A^* durch einfache Matrixinversion erhalten werden: $\bar{\mathbf{N}}^{\text{ISS}} = R\bar{\mathbf{J}}^{-1}\bar{\mathbf{F}}$. Dementsprechend können auch die relativen Ausbeuten berechnet werden:

$$Y_{\text{vorw/diss}}^{\text{ISS}}(T,P) = \sum_{i=1}^{\bar{n}} k_{\text{vorw/diss}}(E_i) \frac{\bar{\mathbf{N}}_i^{\text{ISS}}}{R} \delta E. \quad (3.24)$$

Die Ausbeute der Stoßstabilisierung ergibt sich aus der Massenbilanz:

$$S(T,P) = 1 - Y_{\text{vorw}}^{\text{ISS}}(T,P) - Y_{\text{diss}}^{\text{ISS}}(T,P). \quad (3.25)$$

Der Ausdruck für die beobachtbare bimolekulare Geschwindigkeitskonstante im ISS lautet:

$$k_{\text{beob}}^{\text{ISS}}(T, P) = k_{\text{B+C}}^{\infty}(T) \cdot \left[Y_{\text{vorw}}^{\text{ISS}}(T, P) + S(T, P) \right]. \quad (3.26)$$

Im Vergleich zum FSS tritt zusätzlich der Summand $S(T, P)$ auf, da im ISS neben der Vorwärtsreaktion auch die Stabilisierung einen irreversiblen Verlust des aktivierten Intermediats A^* darstellt und damit eine Rückreaktion zu den Edukten verhindert.

Abschließend sei noch die Rolle der Bildungsreaktionsgeschwindigkeit R erwähnt. Sowohl im FSS als auch im ISS ist zur Berechnung der Ausbeuten bzw. Geschwindigkeitskonstanten lediglich die reduzierte Größe \mathbf{N}/R nötig, die unabhängig von R ist (siehe Gl. (3.12) und (3.17)). Es genügt also, die Mastergleichung durch R zu dividieren und den reduzierten Lösungsvektor zu bestimmen. In Methode A muss also die Bildungsgeschwindigkeit nicht näher spezifiziert werden. Die konzeptionelle Einfachheit und der geringe numerische Aufwand – es müssen lediglich Matrixinversionen und keine Eigenwertanalysen durchgeführt werden – sind weitere Vorteile der Methode. Jedoch muss stets mittels Lösung der thermischen Mastergleichung überprüft werden, welches quasistationäre Regime im entsprechenden Anwendungsfall vorliegt.

Methode des erweiterten Populationsvektors (Methode B)

Dieses Verfahren wurde insbesondere bei der Beschreibung von Multiwell-Systemen verwendet [46,47], ist aber auch für Mastergleichungen mit einem einzigen Intermediat anwendbar. Bei dieser Methode wird angenommen, dass einer der Reaktanten im Überschuss vorliegt, $[C] \gg [B]$, sodass $[C]$ als nahezu konstant betrachtet werden kann (Näherung pseudo-erster Ordnung). Außerdem wird sowohl für B als auch für C eine thermische Energieverteilung vorausgesetzt. Die Bildungsgeschwindigkeit von A ist somit gegeben durch:

$$R(t) = k_{\text{B+C}}^{\infty}(T)[C][B](t) = k_{\text{ps}}^{\infty}[B](t), \quad (3.27)$$

wobei $k_{\text{B+C}}^{\infty}(T)$ die Hochdruck-Rekombinations-Geschwindigkeitskonstante beschreibt. Im Gegensatz zu Methode A wird bei Methode B die Zeitabhängigkeit der Konzentration von einem der Reaktanten berücksichtigt. Das gekoppelte Differentialgleichungssystem für \mathbf{N} und $[B]$ lautet:

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{N}(t)}{dt} &= -\mathbf{J}\mathbf{N}(t) + k_{\text{ps}}^{\infty}[B](t)\tilde{\mathbf{F}}, \\ \frac{d[B](t)}{dt} &= -k_{\text{ps}}^{\infty}[B](t) + \mathbf{K}_{\text{diss}}^{\text{T}}\mathbf{N}(t). \end{aligned} \quad (3.28)$$

Hierbei ist \mathbf{K}_{diss} ein Vektor, der die spezifischen Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion $A \rightarrow B + C$ enthält, d.h.: $(\mathbf{K}_{\text{diss}})_i = k_{\text{diss}}(E_i)\delta E$. Durch Einführung eines um

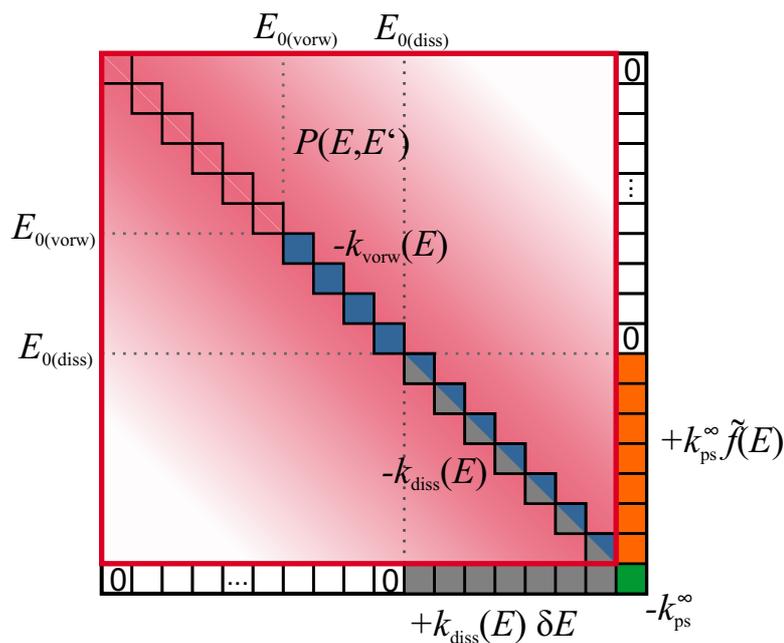


Abbildung 3.3: Schematische Struktur der Matrix \mathbf{J}_{AB} für Methode B. Die Submatrix \mathbf{J} ist rot eingeraut. Im Beispielsystem ist neben dem Reaktionspaar $B+C \rightleftharpoons A$ eine nicht näher spezifizierte Vorwärtsreaktion $A \rightarrow P$ möglich.

ein Element erweiterten Populationsvektors $\mathbf{N}_{AB}(t) = [\mathbf{N}(t) [B](t)]^T$ lässt sich das System in Form *einer* Gleichung schreiben:

$$\frac{d\mathbf{N}_{AB}(t)}{dt} = -\mathbf{J}_{AB}\mathbf{N}_{AB}(t). \quad (3.29)$$

Die Matrix \mathbf{J}_{AB} enthält als Submatrix \mathbf{J} , wie sie in der Mastergleichung für thermische Aktivierung oder in Methode A vorkommt. Dies ist in Abb. 3.3 schematisch dargestellt. Die zeitabhängige Lösung bei Methode B ist gerade durch Gl. (3.4) gegeben, wobei die erweiterte Matrix \mathbf{J}_{AB} und der erweiterte Vektor $\mathbf{N}_{AB}(t)$ eingesetzt werden müssen. Allerdings werden hier im Vergleich zur herkömmlichen Mastergleichung für thermische Reaktionen zwei separierte Eigenwerte erhalten, da es sich formal um ein Multiwell-Problem mit $N_{\text{chem}} = 2$ handelt, auch wenn die Spezies B nur in Form ihrer Gesamtkonzentration in der Mastergleichung vorkommt. Nach einer Induktionsperiode $t > \lambda_3^{-1}$ gilt näherungsweise:

$$\mathbf{N}_{AB}(t) \approx a_1 \exp(-\lambda_1 t) \mathbf{E}_1 + a_2 \exp(-\lambda_2 t) \mathbf{E}_2. \quad (3.30)$$

Aus den beiden Eigenwerten (und zugehörigen Eigenvektoren) lassen sich nun phänomenologische Geschwindigkeitskonstanten mit der Bartis-Widom-Methode [39] berechnen (siehe auch Klippenstein und Miller [38] sowie Blitz *et al.* [48]). Definiert man

einen Konzentrationsvektor $\mathbf{c} = [[A](t) [B](t)]^T$, so lässt sich das phänomenologische Zeitgesetz wie folgt formulieren:

$$\frac{d\mathbf{c}}{dt} = \mathbf{L}\mathbf{c} = \begin{pmatrix} -k_{\text{diss}} - k_{\text{vorw}} & +k_{\text{ass}}^{\text{ps}} \\ +k_{\text{diss}} & -k_{\text{ass}}^{\text{ps}} - k_{\text{direkt}}^{\text{ps}} \end{pmatrix} \mathbf{c}, \quad (3.31)$$

wobei zu beachten ist, dass die auftretenden k jeweils als druck- und temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstanten $k(T, P)$ zu verstehen sind. $k_{\text{ass}}^{\text{ps}}$ (nicht identisch mit k_{ps}^{∞}) und k_{diss} beschreiben die Assoziation/Dissoziation $B + C \rightleftharpoons A$, k_{vorw} den Folgeschritt $A \rightarrow P$ und $k_{\text{direkt}}^{\text{ps}}$ die quasi-direkte Reaktion $B + C \rightarrow P$.ⁱⁱ Die Berechnung dieser Größen kann gemäß den von Blitz *et al.* [48] bzw. Robertson *et al.* [49] hergeleiteten Beziehungen vorgenommen werden. Dazu ist es zweckmäßig, eine Matrix \mathbf{Z} der spaziesweise aufsummierten chemisch signifikanten Eigenvektoren zu definieren:

$$\mathbf{Z} = \begin{pmatrix} \sum_{j=1}^n (\mathbf{E}_1)_j & \sum_{j=1}^n (\mathbf{E}_2)_j \\ (\mathbf{E}_1)_{n+1} & (\mathbf{E}_2)_{n+1} \end{pmatrix}. \quad (3.32)$$

Es lässt sich zeigen, dass die Matrix \mathbf{L} dann folgendermaßen berechnet werden kann:

$$\begin{aligned} \mathbf{L} &= -\mathbf{Z}\mathbf{\Lambda}\mathbf{Z}^{-1}, \text{ wobei} \\ \mathbf{\Lambda} &= \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix} \text{ und} \\ \mathbf{Z}^{-1} &= \frac{1}{\det(\mathbf{Z})} \begin{pmatrix} \mathbf{Z}_{22} & -\mathbf{Z}_{12} \\ -\mathbf{Z}_{21} & \mathbf{Z}_{11} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (3.33)$$

Somit sind $k_{\text{ass}}^{\text{ps}}$ (sowie $k_{\text{ass}} = k_{\text{ass}}^{\text{ps}}/[C]$) und k_{diss} direkt als Nichtdiagonal-Elemente von \mathbf{L} zugänglich, k_{vorw} und $k_{\text{direkt}}^{\text{ps}}$ (sowie $k_{\text{direkt}} = k_{\text{direkt}}^{\text{ps}}/[C]$) können prinzipiell aus den Spaltensummen von \mathbf{L} erhalten werden (siehe Gl. 3.31). Eine numerisch stabilere und auch für mehrere konkurrierende Vorwärtsreaktionen gültige Variante ist die Berechnung der Matrix \mathbf{L}_P , die ausschließlich die Geschwindigkeitskonstanten der Produktbildungskanäle enthält [49]:

$$\begin{aligned} \mathbf{L}_P &= \mathbf{Y}\mathbf{Z}^{-1}, \text{ mit} \\ (\mathbf{Y})_{pm} &= \sum_{i=1}^n k_{\text{vorw},p}(E_i) (\mathbf{E}_m)_i \delta E. \end{aligned} \quad (3.34)$$

Im Fall einer einzigen Vorwärtsreaktion ergibt sich:

$$\begin{aligned} \mathbf{L}_P &= \begin{pmatrix} k_{\text{vorw}} & k_{\text{direkt}}^{\text{ps}} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \sum_{i=1}^n k_{\text{vorw}}(E_i) (\mathbf{E}_1)_i & \sum_{i=1}^n k_{\text{vorw}}(E_i) (\mathbf{E}_2)_i \end{pmatrix} \mathbf{Z}^{-1} \delta E. \end{aligned} \quad (3.35)$$

ⁱⁱDiese Reaktion, bei der formal die Spezies A „übersprungen“ wird (engl. *well-skipping reaction*), kann als prompte Reaktionsfolge $B + C \rightarrow A^* \rightarrow P$ interpretiert werden.

Interessant ist in diesem Zusammenhang auch die Berechnung der beobachteten Geschwindigkeitskonstante der bimolekularen Reaktion für den Fall, dass das Intermediat A die Quasistationaritätsbedingung erfüllt. Dann ist $d[A]/dt \approx 0$, und aus Gl. (3.31) folgt:

$$k_{\text{beob}}(T,P) = -\frac{1}{[B][C]} \frac{d[B]}{dt} = k_{\text{ass}} \frac{k_{\text{vorw}}}{k_{\text{vorw}} + k_{\text{diss}}} + k_{\text{direkt}}. \quad (3.36)$$

Ein alternativer Weg zur Berechnung von k_{beob} ergibt sich, wenn bedacht wird, dass im quasistationären Zustand (bezüglich [A]) der zeitliche Verlauf von [B] und [P] einem monoexponentiellen Zusammenhang gehorchen muss. Das ist nur dann möglich, wenn $\lambda_1 \ll \lambda_2$ und $t \gg \lambda_2^{-1}$ erfüllt ist (siehe Gl. (3.30)). Es gilt dann der einfache Zusammenhang $[B](t) \approx a_1 \exp(-\lambda_1 t) (\mathbf{E}_1)_{n+1}$ und somit:

$$k_{\text{beob}}(T,P) = -\frac{1}{[B][C]} \frac{d[B]}{dt} = \frac{\lambda_1}{[C]}. \quad (3.37)$$

Methode B hat den Vorteil, dass keine Näherung bezüglich der zeitlichen Änderung von $R(t)$ angenommen werden muss. Weiterhin werden Informationen über den gesamten Zeitbereich erhalten, sodass keine Einteilung in verschiedene quasistationäre Regimes vorgenommen werden muss. Die Methode ist zudem wertvoll für die Problemdiagnose, da Effekte wie der Zusammenbruch der Eigenwertseparation bei hohen Temperaturen oder eine Abhängigkeit der berechneten k_{beob} von der Überschussreaktantenkonzentration [C] direkt erkannt werden können (siehe auch Kap. 4). Nachteilig sind die etwas kompliziertere Implementierung, der höhere Rechenaufwand und die geringere numerische Robustheit. Zudem ist im Fall $B \equiv C$ die Näherung pseudoerster Ordnung nicht zulässig.

3.2.3 Eingangsdaten für Mastergleichungen

Im Folgenden ist beschrieben, mit welchen Modellen die in Gl. (3.3) vorkommenden Größen in der Praxis berechnet werden können, wobei der Berechnung von $k(E)$ ein eigener Abschnitt (3.3) gewidmet ist.

3.2.3.1 Mittlere Drehimpulsquantenzahl $\langle J \rangle$

Die mittlere thermische Drehimpulsquantenzahl $\langle J \rangle$ eines linearen Moleküls mit der Rotationskonstanten B lässt sich mit der statistischen Thermodynamik bestimmen:

$$\langle J \rangle = \frac{\sum_{J=0}^{\infty} J(2J+1) \exp(-BJ(J+1)/k_{\text{B}}T)}{\sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp(-BJ(J+1)/k_{\text{B}}T)}. \quad (3.38)$$

Für mehratomige symmetrische und sphärische Kreisel müssen die Energie- und Entartungsausdrücke entsprechend angepasst werden. Asymmetrische Kreisel sind komplexer zu beschreiben, meist können sie aber als quasi-prolate bzw. quasi-oblate symmetrische Kreisel angenähert werden, wenn sich zwei Rotationskonstanten quantitativ ähneln:

$$\begin{aligned} A > B \approx C &\Rightarrow A, B_{\text{qp}} = \sqrt{B \cdot C} \text{ (quasi-prolat)}, \\ A \approx B > C &\Rightarrow B_{\text{qo}} = \sqrt{A \cdot B}, C \text{ (quasi-oblat)}. \end{aligned}$$

Bei komplexbildenden bimolekularen Reaktionen setzt sich der Drehimpuls J des Addukts zusammen aus den Einzeldrehimpulsen j_A , j_B der Reaktanten und dem Bahndrehimpuls l aufgrund des Einfangprozesses. Der Mittelwert $\langle l \rangle$ lässt sich aus der Geschwindigkeitskonstante k_{Einf} der Einfangreaktion abschätzen [50]:

$$\langle l \rangle \approx \frac{\pi \mu_{\text{AB}} \langle v \rangle}{4\hbar} \sqrt{\frac{k_{\text{Einf}}}{\pi \langle v \rangle}} - \frac{1}{2}, \quad (3.39)$$

mit der reduzierten Masse μ_{AB} , der reduzierten Planck-Konstante \hbar und der mittleren Relativgeschwindigkeit der Reaktionspartner

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_{\text{B}}T}{\pi \mu_{\text{AB}}}}, \quad (3.40)$$

wobei k_{B} die Boltzmann-Konstante bezeichnet. Mit Hilfe der Clebsch-Gordon-Reihe (siehe z.B. [51]) kann $\langle J \rangle$ approximiert werden, indem man $\langle l \rangle$, $\langle j_A \rangle$ und $\langle j_B \rangle$ kombiniert.

3.2.3.2 Stoßfrequenz ω

Das Hartkugelmodell (HK) ist die einfachste Theorie, um die mittlere Stoßfrequenz eines Gasteilchens A mit umgebenden Teilchen M zu berechnen. Es ergibt sich folgende Beziehung für ω bei der Temperatur T und der Badgasteilchendichte $[M]$:

$$\omega_{\text{HK}} = [M] \langle v \rangle \pi d_{\text{AM}}^2. \quad (3.41)$$

Hier ist $\langle v \rangle$ die mittlere Relativgeschwindigkeit der Stoßpartner (siehe Gl. (3.40), hier mit μ_{AM}) und πd_{AM}^2 der Hartkugelstoßquerschnitt mit dem Stoßdurchmesser $d_{\text{AM}} = r_A + r_M$. Die Teilchendichte lässt sich gemäß idealem Gasgesetz ausdrücken als

$$[M] = \frac{P}{k_{\text{B}}T}, \quad (3.42)$$

woraus ersichtlich ist, dass die Stoßzahl bei konstanter Temperatur proportional zum Druck ist. Das HK-Modell stellt sicherlich eine sehr grobe Näherung dar, ergibt aber zumindest die richtige Größenordnung für ω . Eine Alternative ist das Lennard-Jones-

12-6-Modell (LJ) zur Beschreibung des repulsiven und attraktiven intermolekularen Potentials [52]:

$$V_{\text{LJ}}(r) = 4\varepsilon_{\text{LJ}} \left[\left(\frac{\sigma_{\text{LJ}}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\text{LJ}}}{r} \right)^6 \right]. \quad (3.43)$$

Dabei ist ε_{LJ} das Potential am Minimum von V_{LJ} , und σ_{LJ} die Nullstelle von V_{LJ} . Für $r < \sigma_{\text{LJ}}$ steigt das Potential aufgrund des repulsiven Terms ($\propto r^{-12}$) steil an. Die LJ-Stoßfrequenz lässt sich näherungsweise berechnen, indem ω_{HK} mit einem Korrekturfaktor, dem sogenannten Stoßintegral (siehe z.B. [32]), multipliziert wird:

$$\omega_{\text{LJ}} = \omega_{\text{HK}} \Omega_{2,2}^*. \quad (3.44)$$

Das Stoßintegral $\Omega_{2,2}^*$ hängt von T und ε_{LJ} ab und kann numerisch berechnet oder durch die empirischen analytischen Ausdrücke von Troe [53] oder Reid [54] erhalten werden. σ_{LJ} kann näherungsweise für den Hartkugelstoßdurchmesser d_{AM} in Gl. (3.41) eingesetzt werden. Prinzipiell lassen sich die LJ-Parameter mit Hilfe von *ab-initio*-Methoden aus den mehrdimensionalen A-M-Potentialflächen berechnen [55]. Ein pragmatischer Ansatz ist die Mittelung der LJ-Parameter von A und M:

$$\varepsilon_{\text{LJ}} = \sqrt{\varepsilon_{\text{A}} \cdot \varepsilon_{\text{M}}}, \quad (3.45)$$

$$\sigma_{\text{LJ}} = \frac{1}{2} (\sigma_{\text{A}} + \sigma_{\text{M}}). \quad (3.46)$$

Während die LJ-Parameter für viele gängige Badgase M tabelliert sind [54], müssen sie für das untersuchte Molekül A häufig abgeschätzt werden. Stiel und Thodos haben empirische Ausdrücke für unpolare [56] und polare [57] Substanzen entwickelt, mit denen die Parameter aus den kritischen Daten der Substanzen abgeschätzt werden können. Sind auch diese Daten nicht zugänglich, ist es sinnvoll, stellvertretend eine Modellspezies auszuwählen, die ähnlich groß ist (σ_{A}) und vergleichbare intermolekulare Wechselwirkungen (ε_{A}) aufweist.

3.2.3.3 Stoßübergangswahrscheinlichkeit $P(E, E')$

In den meisten Anwendungsfällen liegen zum stoßinduzierten Energietransfer des entsprechenden Moleküls keine experimentellen Daten vor. Für einige Moleküle und Badgase wurden zwar entsprechende Experimente durchgeführt [25], allerdings ist die detaillierte funktionelle Form von $P(E, E')$ meist nicht zugänglich, sondern nur die Momente der Verteilung, z.B.:

$$\begin{aligned} \langle \Delta E \rangle (E') &= \int_0^\infty P(E, E') \cdot (E - E') \, dE, \\ \langle \Delta E^2 \rangle (E') &= \int_0^\infty P(E, E') \cdot (E - E')^2 \, dE, \\ \langle \Delta E \rangle_{\text{down}} (E') &= \frac{\int_0^{E'} P(E, E') \cdot (E - E') \, dE}{\int_0^{E'} P(E, E') \, dE}, \end{aligned} \quad (3.47)$$

wobei $\langle \Delta E \rangle$ (bzw. $\langle \Delta E^2 \rangle$) die mittlere (quadratische) pro Stoß übertragene Energie, $\langle \Delta E \rangle_{\text{down}}$ dagegen die mittlere pro *stabilisierendem* Stoß übertragene Energie beschreibt. Außerdem sind experimentelle Daten für eine bestimmte Anregungsenergie und ein bestimmtes Badgas nicht ohne weiteres auf andere Bedingungen übertragbar. Eine Alternative bieten klassische Trajektorienrechnungen, die detailliertere Informationen zum Energietransferverhalten liefern können [58]. Jedoch ist für solche Rechnungen eine präzise Kenntnis der intermolekularen Wechselwirkungen Voraussetzung, was für (mittel-)große mehratomige Moleküle einen erheblichen Rechenaufwand mit sich bringt. Zudem werden keine Quanteneffekte berücksichtigt, sodass selbst mit einem exakten Wechselwirkungspotential Abweichungen vom realen Verhalten auftreten können.

Aus diesen Gründen werden in der Praxis meist analytische Modellausdrücke für $P(E, E')$ eingesetzt, bei denen die Momente der Verteilung durch Parameter variiert werden können. Dabei werden diese Parameter in der Regel durch Anpassung der berechneten kinetischen Daten an experimentelle Werte erhalten. Die beiden folgenden fundamentalen Eigenschaften müssen durch die Modellfunktion realisierbar sein:

Normierung Es muss für alle Ausgangsenergien E' die Normierungsbeziehung

$$\int_0^{\infty} P(E, E') dE = 1 \quad (3.48)$$

gelten, d.h. jeder Stoß führt zu einem Übergang in ein anderes Energieniveau ($E \neq E'$) oder belässt das Molekül im Ausgangsniveau ($E = E'$). Die Einhaltung der Normierungsbedingung ist entscheidend, da ansonsten Quellen oder Senken im Differentialgleichungssystem auftreten würden, die die Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten beeinträchtigen können.

Detailliertes Gleichgewicht Aufgrund des Prinzips der mikroskopischen Reversibilität muss $P(E, E')$ das detaillierte Gleichgewicht erfüllen [32, 59]. Dadurch sind die Wahrscheinlichkeitsdichten von aktivierenden/stabilisierenden Stößen zwischen einem Paar von Energieniveaus folgendermaßen miteinander verknüpft:

$$\frac{P(E, E')}{P(E', E)} = \frac{\rho(E)}{\rho(E')} \exp\left(-\frac{E - E'}{k_B T}\right). \quad (3.49)$$

$\rho(E)$ bezeichnet dabei die Zustandsdichte von A. Diese Beziehung hat die physikalisch sinnvolle Konsequenz, dass die in der Mastergleichung definierte normierte Verteilung

$\tilde{n}(E)$ für hohen Druck in die Boltzmann-Verteilung übergeht. Letztere ist gegeben durch

$$\begin{aligned}\tilde{n}^{(\text{eq})}(E; T) &= \frac{\rho(E) \exp(-E/k_{\text{B}}T)}{q(T)}, \text{ mit} \\ q(T) &= \int_0^\infty \rho(\epsilon) \exp(-\epsilon/k_{\text{B}}T) \, \text{d}\epsilon.\end{aligned}\quad (3.50)$$

Ein gängiges Modell für die Beschreibung der Stoßübergangswahrscheinlichkeit ist das sogenannte Exponential-Down-Modell (ED-Modell). Folgender Ausdruck gibt hierbei die Wahrscheinlichkeit für stabilisierende Stöße an:

$$P_{\text{down}}(E, E') = \frac{1}{N(E')} \exp\left(-\frac{E' - E}{\alpha}\right)^y \quad \text{für } E < E'. \quad (3.51)$$

Dabei ist $N(E')$ eine Normierungsfunktion und α ein Parameter, der die Breite der Funktion bestimmt. Der Exponent y ist beim normalen ED-Modell gleich eins, durch Ändern dieses Parameters wird ein verallgemeinertes ED-Modell erhalten. Wenn nicht anders angegeben, ist im folgenden Verlauf stets das Standard-Modell mit $y = 1$ gemeint. Es lässt sich zeigen, dass beim herkömmlichen ED-Modell für genügend hohe Energien E' gilt: $\langle \Delta E \rangle_{\text{down}} = \alpha$ [33]. Die entsprechenden Wahrscheinlichkeiten $P_{\text{up}}(E, E')$ (für $E > E'$) sind durch das detaillierte Gleichgewicht bestimmt. Das ED-Modell gibt das in Experimenten und Simulationen gefundene Verhalten, dass P für $E = E'$ ein Maximum besitzt und für größere Energiedifferenzen abnimmt [32], korrekt wieder (siehe Abb. 3.4). Jedoch hat es ansonsten kein physikalisches Fundament, sodass seine Popularität eher auf die Einfachheit zurückgeführt werden kann.

Die Bestimmung des Normierungsfaktors $N(E')$ unter gleichzeitiger Berücksichtigung von Gl. (3.49) ist ein nichttriviales Problem, das iterativ [60] oder mit der Methode finiter Differenzen [61] gelöst werden kann. Für niedrige Energien treten dabei häufig numerische Probleme auf [62], z.B. Divergenz beim iterativen Verfahren bzw. negative Normierungskonstanten bei der Methode finiter Differenzen. Diese Probleme sind eine Konsequenz des nichtmonotonen Verhaltens der Zustandsdichte $\rho(E)$ bei niedriger Energie, das aus der Quantisierung der Energieniveaus resultiert. Eine Lösungsmöglichkeit ist die Annahme einer energieabhängigen Stoßfrequenz $\omega(E)$ [62] oder die Modifikation des Modells für P_{down} [63]:

$$P_{\text{down}}(E, E') = \frac{1}{N(E')} \rho(E) \exp\left(-\frac{E' - E}{\alpha}\right)^y \quad \text{für } E < E'. \quad (3.52)$$

Der Vorteil dieser ρ -gewichteten Variante ist, dass die o.g. numerischen Probleme in der Regel nicht mehr auftreten. Ein Nachteil ist, dass sich die Form der Verteilungsfunktion verändert, und α nicht mehr direkt als $\langle \Delta E \rangle_{\text{down}}$ interpretiert werden kann.

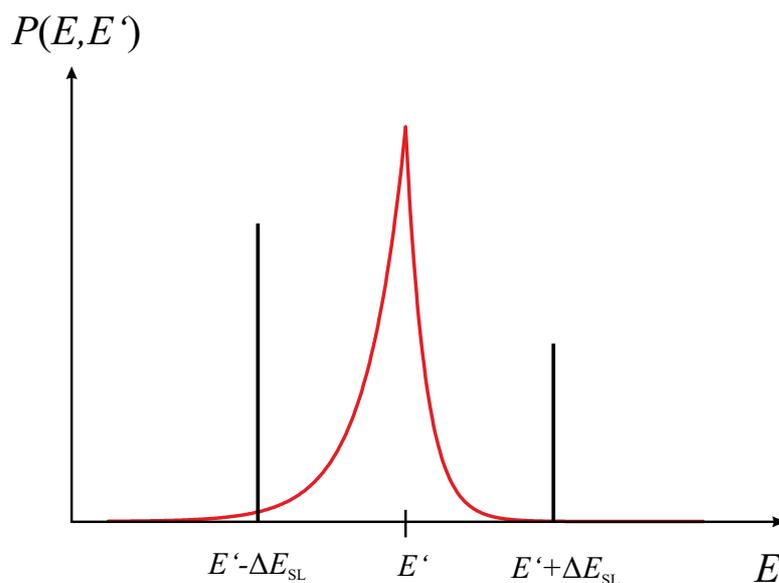


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Exponential-Down- (rot) und Stepladder-Modells (schwarz), in Anlehnung an Olzmann [64].

Ein stark vereinfachtes Bild ergibt sich beim Stepladder-Modell (SL, von engl. *stepladder*, Trittleiter): hier sind lediglich Übergänge mit $E = E' \pm \Delta E_{\text{SL}}$ möglich, ansonsten ist $P(E, E') = 0$. In Abb. 3.4 ist der funktionelle Verlauf der aus beiden Modellen resultierenden Stoßübergangswahrscheinlichkeiten schematisch dargestellt. Das Verhältnis zwischen P_{up} und P_{down} ist wiederum durch Gl. (3.49) definiert. Für den Parameter ΔE_{SL} , der den Betrag des Energietransfers pro Stoß angibt, gilt der einfache Zusammenhang $\langle \Delta E \rangle_{\text{down}} = \Delta E_{\text{SL}}$.

In der Praxis sind häufig die Momente von $P(E, E')$ (s. Gl. (3.47)) wichtiger als die konkrete funktionelle Form [53, 65], sodass alle hier vorgestellten Modelle in der Regel vernünftige Resultate ergeben. Für $\langle \Delta E \rangle_{\text{down}}$ werden normalerweise Werte in der Größenordnung $100\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ gefunden [25].

3.2.3.4 Eingangsverteilung $\tilde{f}(E)$ bzw. \tilde{F} bei chemisch aktivierten Reaktionen

Bei der Berechnung der Eingangsverteilung müssen verschiedene Fälle unterschieden werden, je nachdem ob das Intermediat durch Assoziation von zwei thermischen Molekülen, durch Isomerisierung, Dissoziation oder eine Assoziation eines thermischen mit einem nichtthermischen Reaktanten gebildet wird. Es muss beachtet werden, dass Methode B zur Lösung der Mastergleichung (s. Abschn. (3.2.2)) lediglich für die Assoziation zweier thermischer Moleküle angewendet werden kann.

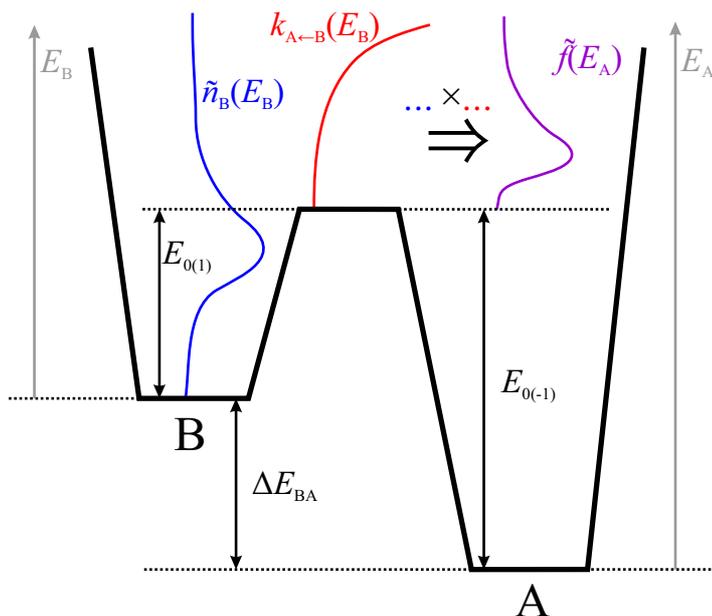


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung einer Isomerisierung $B^* \rightarrow A$ ausgehend von einem nichtthermischen Edukt.

Assoziation zweier thermischer Reaktanten, $B + C \rightarrow A$ In diesem häufig auftretenden Fall lässt sich die normierte Eingangsverteilung folgendermaßen berechnen (siehe z.B. Ref. [34]):

$$\tilde{f}(E_A) = \frac{W_{\text{diss}}(E_A - E_{0(\text{diss})}) \exp \left[- (E_A - E_{0(\text{diss})}) / k_B T \right]}{\int_0^\infty W_{\text{diss}}(\epsilon) \exp \left[-\epsilon / k_B T \right] d\epsilon} \quad \text{für } E_A \geq E_{0(\text{diss})}, \quad (3.53)$$

wobei $E_{0(\text{diss})}$ die Schwellenenergie der entsprechenden Rückdissoziation, $A \rightarrow B + C$, und W_{diss} die kumulative Reaktionswahrscheinlichkeit dieser Reaktion bezeichnet (s. Abschn. 3.3). Qualitativ ähnelt die so erhaltene Verteilung einer um den Betrag $E_{0(\text{diss})}$ nach oben verschobenen Boltzmann-Verteilung von A.

Isomerisierung eines nichtthermischen Vorläufers, $B^* \rightarrow A$ In diesem Fall wird das betrachtete Intermediat A durch Isomerisierung eines Vorläufermoleküls B gebildet, das i.A. nicht einer Boltzmann-Verteilung gehorcht. Es sei vorausgesetzt, dass die Population des Vorläufermoleküls $n_B(E_B)$ bekannt ist, z.B. durch die Lösung der entsprechenden Mastergleichung. Der Isomerisierungsfluss $\Phi_{A \leftarrow B}(E_B)$ von B zu A kann durch die Verteilung von B, gewichtet mit der spezifischen Geschwindigkeitskonstanten der Isomerisierung, ausgedrückt werden:

$$\Phi_{A \leftarrow B}(E_B) = n_B(E_B) \cdot k_{A \leftarrow B}(E_B). \quad (3.54)$$

Die Eingangsverteilung von A wird dann durch Normierung und Verschiebung an die Schwellenenergie der Rück-Isomerisierung $E_{0(-1)}$ erhalten:

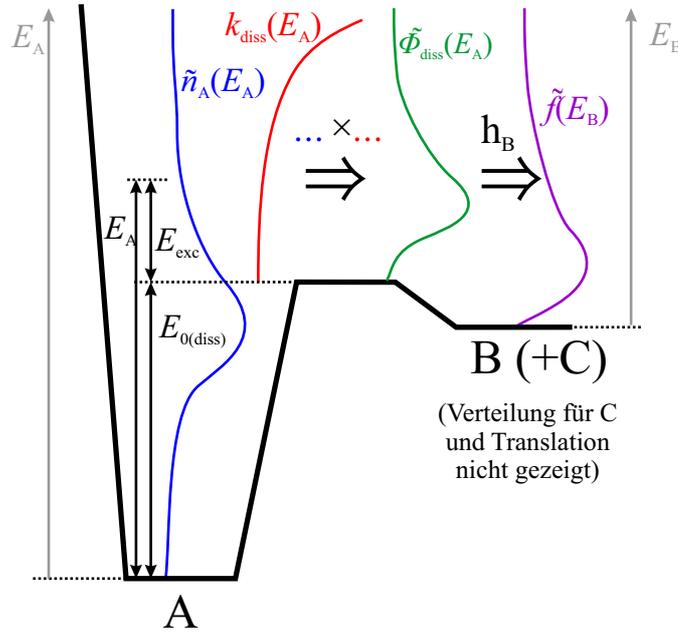


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der Dissoziation $A^* \rightarrow B^* + C^*$ eines nichtthermischen Edukts und resultierende Eingangsverteilung des Fragments B.

$$\tilde{f}(E_A) = \frac{\Phi_{A \leftarrow B}(E_A - \Delta E_{BA})}{\int_0^\infty \Phi_{A \leftarrow B}(\epsilon) d\epsilon}. \quad (3.55)$$

In Abb. 3.5 ist dies schematisch dargestellt. Im Falle eines thermischen Reaktanten B gilt gemäß Gl. (3.50):

$$\tilde{n}_B(E_B) = \tilde{n}_B^{(eq)}(E_B) = \frac{1}{q_B(T)} \rho_B(E_B) \exp(-E_B/k_B T). \quad (3.56)$$

Mit $k_{A \leftarrow B}(E_B) = W_{iso}(E_B - E_{0(1)})/h\rho_B(E_B)$ (siehe Abschn. 3.3.1) geht Gl. (3.55) gerade in Gl. (3.53) über, wobei statt W_{diss} die kumulative Reaktionswahrscheinlichkeit W_{iso} der Isomerisierung auftritt.

Dissoziation eines nichtthermischen Vorläufers, $A^* \rightarrow B^* + C^*$ Die Berechnung der Eingangsverteilung für ein Molekül B aus der Dissoziation eines angeregten Moleküls A^* ist komplexer als die bisher behandelten Fälle. Die Überschussenergie von A^* , also die innere Energie abzüglich der Dissoziationswellenenergie, wird im Reaktionsverlauf auf die innere Energie von B und C, sowie die relative Translation von B und C aufgeteilt. Prinzipiell sind daher Informationen über die Reaktionsdynamik erforderlich, wenn Aussagen über die Energieaufteilung getroffen werden sollen. Eine mögliche Vereinfachung ist die Annahme, dass die Überschussenergie statistisch auf die Fragmente und die relative Translation verteilt wird. Folgender Ausdruck be-

schreibt dann die Wahrscheinlichkeitsdichte, dass bei einer Überschussenergie E_{exc} von A die innere Energie E_B im Fragment B verbleibt [66]:

$$h_B(E_B, E_{\text{exc}}) = \frac{\rho_B(E_B)W_C(E_{\text{exc}} - E_B)}{\int_0^{E_{\text{exc}}} \rho_B(y)W_C(E_{\text{exc}} - y) dy}. \quad (3.57)$$

Dabei bezeichnen ρ und W die Zustandsdichte bzw. Summe der Zustände des jeweiligen Fragments (siehe Abschn. 3.3). Der entsprechende Ausdruck für C wird durch Vertauschen der Indizes erhalten. Zusätzlich zu Gl. (3.57) muss noch die Verteilung der dissoziierenden Moleküle A beachtet werden, die sich analog zu Gl. (3.54) in normierter Form ausdrücken lässt als:

$$\tilde{\Phi}_{\text{diss}}(E_A) = \frac{n_A(E_A)k_{\text{diss}}(E_A)}{\int_{E_0(\text{diss})}^{\infty} n_A(y)k_{\text{diss}}(y) dy} \quad (3.58)$$

Folgende Beziehung resultiert schließlich für die Eingangsverteilung von B:

$$\tilde{f}(E_B) = \int_{E_0(\text{diss})}^{\infty} h_B(E_B, E_A - E_0(\text{diss}))\tilde{\Phi}_{\text{diss}}(E_A) dE_A. \quad (3.59)$$

Eine entsprechende Veranschaulichung ist in Abb. 3.6 gegeben.

Assoziation eines nichtthermischen mit einem thermischen Reaktanten, $B^* + C \rightarrow A^*$, $[C] \gg [B]$ Ähnlich wie beim vorhergehenden Fall ist die Situation hier komplex, da neben der Verteilung von B^* auch die (thermischen) Verteilungen der inneren Energie von C und der relativen Translationsenergie berücksichtigt werden müssen. Zusätzlich sind Informationen über die Abhängigkeit der Assoziationsgeschwindigkeitskonstante von den Energien E_B , E_C und E_{trans} nötig. Ein pragmatischer Ansatz besteht darin, zunächst den Dissoziationsprozess zu betrachten. Die entsprechenden Größen für die Assoziation können dann mit Hilfe des Prinzips des detaillierten Gleichgewichts abgeleitet werden. Aus diesem Grund wurde die Reaktion in der Überschrift auch als Rückreaktion der im letzten Unterabschnitt beschriebenen Dissoziation formuliert. Unter der Näherung pseudo-erster Ordnung ($[C] \gg [B]$) lässt sich das detaillierte Gleichgewicht nach Green *et al.* [67] mit Hilfe der start- und zielenergieaufgelösten Flüsse im thermischen und chemischen Gleichgewicht ($\phi_{\text{ass/diss}}^{(\text{eq})}$) folgendermaßen darstellen:

$$\begin{aligned} \phi_{\text{ass}}^{(\text{eq})}(E_A, E_B; T) &= \phi_{\text{diss}}^{(\text{eq})}(E_B, E_A; T) \\ k_{\text{ass}}(E_B; T)[C]p_{\text{ass}}(E_A, E_B; T)\tilde{n}_B^{(\text{eq})}(E_B; T) \\ &= k_{\text{diss}}(E_A)p_{\text{diss}}(E_B, E_A)\tilde{n}_A^{(\text{eq})}(E_A; T)K^{(\text{eq})}(T)[C]. \end{aligned} \quad (3.60)$$

Dabei bezeichnet $\tilde{n}_i^{(\text{eq})}$ die normierte Boltzmann-Verteilung nach Gl. (3.50), $K^{(\text{eq})}(T)$ die Gleichgewichtskonstante $[A]_{\text{eq}}/[B]_{\text{eq}}[C]_{\text{eq}} = k_{\text{ass}}^{\infty}(T)/k_{\text{diss}}^{\infty}(T)$, $k_{\text{diss}}(E_A)$ bzw. $k_{\text{ass}}(E_B; T)$ die spezifischen Geschwindigkeitskonstanten der jeweiligen Reaktion, und

p_{ass} (bzw. p_{diss}) eine Wahrscheinlichkeitsdichte, die den Übergang von B mit der Energie E_B zu A mit der Energie E_A (bzw. umgekehrt) beschreibt. Letztere ist folgendermaßen normiert:

$$\int_0^\infty p_{\text{ass/diss}}(E_f, E_i) dE_f = 1. \quad (3.61)$$

$K^{(\text{eq})}$, $\tilde{n}_A^{(\text{eq})}$ und $\tilde{n}_B^{(\text{eq})}$ sind relativ einfach zugängliche Größen, $k_{\text{diss}}(E_A)$ lässt sich mit statistischen Reaktionstheorien (s. Abschn. 3.3.2) berechnen. p_{diss} beschreibt die Dissoziationsdynamik und kann wiederum durch die Annahme statistischer Energieverteilung (Gl. (3.57)) approximiert werden:

$$p_{\text{diss}}(E_B, E_A) = h_B(E_B, E_A - E_{0(\text{diss})}). \quad (3.62)$$

Damit sind sowohl $k_{\text{ass}}(E_B; T)$ als auch $p_{\text{ass}}(E_A, E_B)$ eindeutig bestimmt, denn die Integration von Gl. (3.60) über alle E_A unter Beachtung der Normierungsbedingung ergibt:

$$k_{\text{ass}}^{\text{ps}}(E_B) = \frac{K_{\text{ps}}^{(\text{eq})}}{n_B^{(\text{eq})}(E_B; T)} \int_0^\infty k_{\text{diss}}(x) p_{\text{diss}}(E_B, x) n_A^{(\text{eq})}(x; T) dx, \quad (3.63)$$

mit den Abkürzungen $k_{\text{ass}}^{\text{ps}}(E_B) = k_{\text{ass}}(E_B; T)[C]$ und $K_{\text{ps}}^{(\text{eq})} = K^{(\text{eq})}(T)[C]$. Dieser Ausdruck kann in die Mastergleichung für B eingesetzt werden, um dessen Verbrauch durch die Assoziationsreaktion zu beschreiben. Es muss beachtet werden, dass $k_{\text{ass}}^{\text{ps}}(E_B)$ im Gegensatz zu $k_{\text{diss}}(E_A)$ keine echte mikrokanonische Geschwindigkeitskonstante darstellt. Gl. (3.63) enthält implizit die Annahmen, dass die innere Energie von C und die relative Translation von B und C thermisch verteilt sind (Temperaturabhängigkeit), und dass die Dissoziationsdynamik statistisch beschrieben werden kann (Modellabhängigkeit). Einsetzen von Gl. (3.63) in (3.60) liefert eine Beziehung für p_{ass} :

$$p_{\text{ass}}(E_A, E_B; T) = \frac{k_{\text{diss}}(E_A) p_{\text{diss}}(E_B, E_A) \tilde{n}_A^{(\text{eq})}(E_A; T)}{\int_0^\infty k_{\text{diss}}(x) p_{\text{diss}}(E_B, x) \tilde{n}_A^{(\text{eq})}(x; T) dx}. \quad (3.64)$$

Die Eingangsverteilung für A im allgemeinen Fall, dass B nichtthermisch verteilt ist, lässt sich nun ausgehend vom Nichtgleichgewichtsfluss $\phi_{\text{ass}}^{(*)}$ ausdrücken, der analog zu Gl. (3.60) erhalten wird:

$$\begin{aligned} \phi_{\text{ass}}^{(*)}(E_A, E_B) &= k_{\text{ass}}^{\text{ps}}(E_B) p_{\text{ass}}(E_A, E_B) \tilde{n}_B(E_B) \\ &= \frac{K_{\text{ps}}^{(\text{eq})} \tilde{n}_B(E_B) k_{\text{diss}}(E_A) p_{\text{diss}}(E_B, E_A) \tilde{n}_A^{(\text{eq})}(E_A; T)}{\tilde{n}_B^{(\text{eq})}(E_B; T)}, \end{aligned} \quad (3.65)$$

mit der normierten Nichtgleichgewichtsverteilung \tilde{n}_B , die z.B. durch Lösen der entsprechenden Steady-State-Mastergleichung für B erhalten wird. Integration über alle Ausgangsniveaus E_B ergibt die zunächst unnormierte Eingangsverteilung von A:

$$f^\dagger(E_A) = K_{\text{ps}}^{(\text{eq})} k_{\text{diss}}(E_A) \tilde{n}_A^{(\text{eq})}(E_A; T) \int_0^\infty \frac{\tilde{n}_B(x) p_{\text{diss}}(x, E_A)}{\tilde{n}_B^{(\text{eq})}(x; T)} dx. \quad (3.66)$$

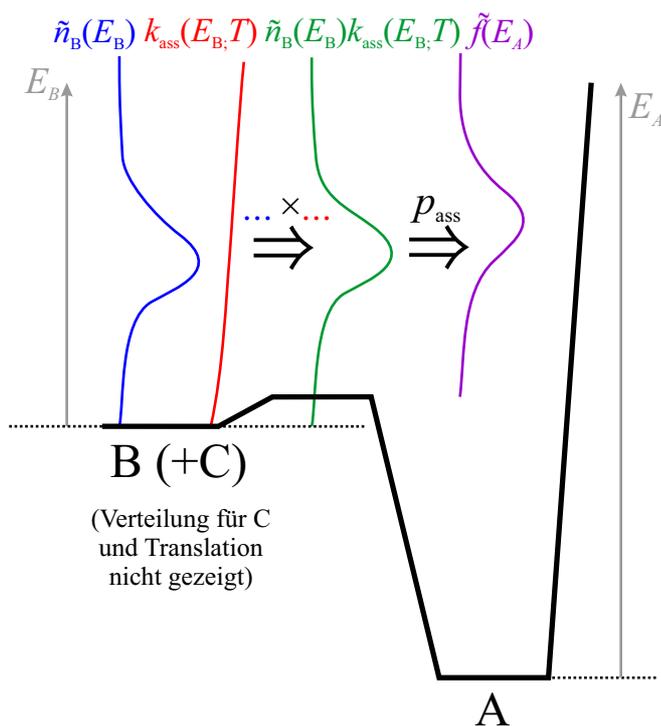


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung einer Assoziationsreaktion $B^* + C \rightarrow A^*$, ausgehend von einem nichtthermischen und einem thermischen Reaktanten, und resultierende Eingangsverteilung des Addukts A.

Die Normierung erfolgt dann mit der Beziehung $\tilde{f}(E_A) = f^\dagger(E_A) / \int_0^\infty f^\dagger(x) dx$. In Abb. 3.7 ist der Sachverhalt schematisch gezeigt. Es sei angemerkt, dass zur Berechnung der Eingangsverteilung neben den Gleichgewichtsverteilungen nur Informationen über die *Dissoziations*-Dynamik benötigt werden. Es lässt sich einfach zeigen, dass im Fall eines thermischen Reaktanten ($\tilde{n}_B(E_B) = \tilde{n}_B^{(\text{eq})}(E_B; T)$) Gl. (3.66) in Gl. (3.53) übergeht (nach Anpassung der Indizes).

Neben der Ableitung der Eingangsverteilung aus dem detaillierten Gleichgewicht existieren auch weitere Näherungslösungen für $\tilde{f}(E_A)$. Die Verteilung kann als verschobene Faltung der normierten Verteilungen von B und C dargestellt werden [68]:

$$\tilde{f}(E_A) \approx \int_0^{E_A - E_{0(\text{diss})}} \tilde{n}_B(\epsilon) \tilde{n}_C^{(\text{eq})}(E_A - E_{0(\text{diss})} - \epsilon) d\epsilon, \text{ für } E_A \geq E_{0(\text{diss})}. \quad (3.67)$$

Für den Fall, dass C ein kleines Molekül mit deutlich weniger Freiheitsgraden als B ist, ist die Verteilung $\tilde{n}_C^{(\text{eq})}$ in der Regel wesentlich schmäler als \tilde{n}_B und lässt sich als Dirac'sche Deltafunktion $\tilde{n}_C^{(\text{eq})}(\epsilon) \approx \delta(\epsilon - \langle E \rangle_C)$ approximieren, wobei $\langle E \rangle_C$ die mittlere thermische Energie von C ist. Dann gilt für $\tilde{f}(E_A)$ folgende Näherung:

$$\tilde{f}(E_A) \approx \tilde{n}_B(E_A - E_{0(\text{diss})} - \langle E \rangle_C), \quad (3.68)$$

d.h. die Eingangsverteilung entspricht der um die Summe aus Dissoziations-Schwellenenergie und thermischer Energie von C verschobenen (Nichtgleichgewichts-)Verteilung von B.

3.2.4 Numerische Lösung der Mastergleichung in der Praxis

In praktischen Anwendungen wird fast ausschließlich die Mastergleichung in der Näherung finiter Differenzen (Gl. (3.3)) betrachtet. Wenn nicht anders angegeben, wurde in dieser Arbeit eine Schrittweite von $\delta E/hc = 10 \text{ cm}^{-1}$ verwendet, was erfahrungsgemäß für alle relevanten Bedingungen ausreichend ist. Da die entsprechenden Schwellenenergien in der Regel nicht mit einer höheren Genauigkeit bekannt sind, wäre eine Verringerung von δE wenig sinnvoll. Die Maximalenergie wurde jeweils dem Problem angepasst. Es wurde stets durch Variation von E_{\max} sichergestellt, dass die Ergebnisse bezüglich dieses Parameters konvergiert waren. Wie in Abschn. 3.2.1 und 3.2.2 bereits erwähnt, müssen zur Lösung einer Mastergleichung entweder die Eigenwerte und Eigenvektoren der entsprechenden Matrix \mathbf{J} bestimmt werden, oder es wird die Lösung eines linearen Gleichungssystem der Form $\mathbf{J}\mathbf{N} = \tilde{\mathbf{F}}$ gesucht (quasistationäre Lösung). In der Praxis ist dabei das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts nützlich, da es die Symmetrisierung der \mathbf{J} -Matrix mit einer relativ einfachen Transformationsbeziehung erlaubt [32]:

$$\mathbf{B} = \mathbf{S}\mathbf{J}\mathbf{S}^{-1}. \quad (3.69)$$

Dabei ist \mathbf{S} eine Diagonalmatrix mit den Elementen $\mathbf{S}_{ii} = \left(\tilde{n}^{(\text{eq})}(E_i; T)\right)^{-1/2}$, wobei $\tilde{n}^{(\text{eq})}(E; T)$ die Boltzmannverteilung bezeichnet. Die symmetrische Matrix \mathbf{B} hat dieselben Eigenwerte wie \mathbf{J} und ihre Eigenvektoren können einfach mit Hilfe der Matrix \mathbf{S}^{-1} zu den Eigenvektoren von \mathbf{J} transformiert werden. Die Symmetrie von \mathbf{B} bringt den Vorteil mit sich, dass eine größere Auswahl von effizienten numerischen Routinen zur Verfügung steht. Im Folgenden wird aus Gründen, die noch näher erläutert werden, zwischen der Lösung im Fall des Stepladder-Modells für \mathbf{P} und dem allgemeinen Fall (z.B. Exponential-Down-Modell) unterschieden.

Stepladder-Modell

Die Besonderheit des SL-Modells ist, dass aufgrund der Struktur der Stoßenergietransfer-Matrix \mathbf{P} mehrere voneinander unabhängige Subsysteme resultieren. So kann z.B. bei einer Mastergleichung mit $\delta E = 10 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta E_{\text{SL}} = 200 \text{ cm}^{-1}$ nie ein Übergang von $E_1 = 1250 \text{ cm}^{-1}$ nach $E_2 = 1560 \text{ cm}^{-1}$ stattfinden, da die Energiedifferenz kein Vielfaches von ΔE_{SL} ist. Die Matrix \mathbf{J} (bzw. \mathbf{B}) lässt sich damit zu $f_{\text{SL}} = \Delta E_{\text{SL}}/\delta E$ tridiagonalen Submatrizen reduzieren, deren Dimension im Vergleich zu \mathbf{J} jeweils um den Faktor f_{SL} verringert ist. Dadurch ist die numerische Lösung der Mastergleichung für das SL-Modell vergleichsweise schnell. Im Rahmen dieser Arbeit wurden bei der Verwendung des SL-Modells die Programme EIGVSS (thermische Aktivierung) bzw. MATSLBAN (chemische Aktivierung, Methode A) von M. Olzmann eingesetzt [69].

EIGVSS verwendet zur Bestimmung der Eigenwerte und Eigenvektoren die EISPACK-Routine TQL2 [70] (s. auch [71]). In MATSLBAN sind zur Lösung des linearen Gleichungssystems die Routinen BANDEC und BANBKS aus Ref. [71] implementiert.

Allgemeiner Fall

Für andere Stoßtransfer-Modelle muss die Lösung für die vollständige \mathbf{J} -Matrix bestimmt werden. Diese ähnelt strukturell einer banddiagonalen Matrix, d.h. Matrixelemente in der Nähe der Diagonalen sind i.A. ungleich null, während weit von der Diagonale entfernte Elemente vernachlässigbar klein sind (große transferierte Energiemengen sind unwahrscheinlich, s. Abb. 3.4). Die \mathbf{J} -Matrix kann in eine tatsächlich banddiagonale Matrix umgewandelt werden, indem spaltenweise alle Elemente, die um einen vordefinierten Faktor f kleiner als das Spaltenmaximum sind, null gesetzt werden.ⁱⁱⁱ Die banddiagonale Struktur kann durch die Wahl entsprechend optimierter Routinen ausgenutzt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein neues Fortran-Programm EXPDOWN geschrieben, mit dem verschiedene Fälle – thermische und chemische Aktivierung (Methode A und B) – mit dem (verallgemeinerten) ED-Modell und dem ρ -gewichteten ED-Modell behandelt werden können. Für die thermische Aktivierung kommt dabei ein selbstgeschriebener inverser Iterations-Algorithmus [71] zum Einsatz, wobei die dazu erforderliche Lösung der linearen Gleichungssysteme mit den Routinen BANDEC und BANBKS [71] erfolgt. Mit diesem Verfahren wird jeweils nur der kleinste Eigenwert (und konjugierte Eigenvektor) von \mathbf{J} bestimmt, was ausreicht, um thermische Geschwindigkeitskonstanten zu berechnen. Um die Separation der Eigenwerte zu überprüfen, wurde zusätzlich die Option eingebaut, *alle* Eigenwerte (und optional Eigenvektoren) mit den Routinen TRED2 und TQLI aus Ref. [71] zu berechnen, was rechnerisch wesentlich anspruchsvoller und numerisch weniger stabil ist. Vor allem mit zunehmendem Druck zeigten sich mit den Standardroutinen (TRED2, TQLI) häufig Oszillationen von λ_1 um den Hochdruckgrenzwert. Wahrscheinlich ist die Zeitskala der Stoßrelaxation (λ_2^{-1} bis λ_n^{-1}) mit steigendem P immer weiter von der Zeitskala der Reaktion (λ_1^{-1}) entfernt, sodass sich die Mastergleichung wie ein steifes Differentialgleichungssystem verhält. Abhilfe schaffte hier neben der sehr speicher- und rechenintensiven Umstellung aller Fließkommavariablen auf vierfache Genauigkeit (128 bit) vor allem die nachträgliche Verbesserung von λ_1 und \mathbf{E}_1 mit Hilfe der inversen Iteration.

Für den Fall chemischer Aktivierung (Methode A) wurden wiederum BANDEC und BANBKS zur Lösung des banddiagonalen linearen Gleichungssystems benutzt. Für Methode B wurden zunächst alle Eigenwerte und -vektoren mit TRED2 und TQLI berechnet und anschließend die zwei kleinsten Eigenwerte (und die konjugierten Eigenvektoren) *via* inverser Iteration verbessert. Für letztere wurden die linearen Gleichungssysteme mit den Routinen LUDCMP und LUBKSB [71] gelöst.

ⁱⁱⁱIn der Praxis betrifft dies nur die weit von der Diagonalen entfernten Elemente. Für f wurde in dieser Arbeit 10^{20} eingesetzt.

3.3 Berechnung spezifischer Geschwindigkeitskonstanten $k(E)$ für unimolekulare Reaktionen

Die energiespezifischen Geschwindigkeitskonstanten unimolekularer Elementarschritte $k(E)$ sind eine der wichtigsten Eingangsgrößen für Mastergleichungen. In der Regel werden zu deren Berechnung statistische Theorien verwendet, die auf der sogenannten Ergodenhypothese beruhen. Sie baut auf dem (semi-)klassischen Bild des Phasenraums auf, der für ein System aus N_{at} Atomen von je $3N_{\text{at}}$ Orts- und Impulskoordinaten (q_i, p_i) aufgespannt wird. Im Sinne der klassischen Mechanik ist ein Zustand durch Angabe dieser $6N_{\text{at}}$ Koordinaten vollständig charakterisiert, vorausgesetzt, die potentielle Energie $V(\mathbf{q})$ der Wechselwirkungen ist bekannt. Die zeitliche Entwicklung eines Systems $(\mathbf{q}(t), \mathbf{p}(t))$ wird als Trajektorie bezeichnet und lässt sich prinzipiell durch Integration der klassischen Bewegungsgleichungen für beliebige t berechnen, wenn entsprechende Anfangsbedingungen $(\mathbf{q}_0, \mathbf{p}_0)$ gegeben sind. Die klassische Mechanik ist damit im Gegensatz zur Quantenmechanik deterministisch.

Die Ergodenhypothese besagt nun, dass sich die angeregten Moleküle A auf der chemisch relevanten Zeitskala wie ein mikrokanonisches Ensemble verhalten. Voraussetzung dafür ist eine schnelle Umverteilung der inneren Energie des Moleküls im Vergleich zur Reaktionsgeschwindigkeit des unimolekularen Schritts. Als Konsequenz daraus haben alle Konfigurationen (\mathbf{q}, \mathbf{p}) im Phasenraum mit derselben Gesamtenergie E die selbe Besetzungswahrscheinlichkeit. Mehrere Trajektorien, die in einem eng umfassten Bereich des Phasenraums beginnen, divergieren in kürzester Zeit und werden unkorreliert. Die Ergodenhypothese ist für angeregte, mehratomige Moleküle in der Regel gut erfüllt [72, 73]. Sie erlaubt es, Geschwindigkeitskonstanten aus Besetzungswahrscheinlichkeiten bzw. gemittelten Flüssen im Phasenraum abzuleiten, anstatt die detaillierte Reaktionsdynamik zu betrachten.

Unimolekulare Reaktionen lassen sich anhand ihres Potentialverlaufs entlang der Reaktionskoordinate (RK) klassifizieren, wie dies schematisch in Abb. 3.8 dargestellt ist. Dissoziationen oder Isomerisierungen mit einem starrem Übergangszustand weisen ein ausgeprägtes Potentialmaximum entlang der Reaktionskoordinate auf, das die Rolle eines dynamischen Flaschenhalses der Reaktion inne hat. Reaktionen dieser Art lassen sich adäquat mit der RRKM-Theorie (Abschn. 3.3.1) beschreiben. Die Dissoziation geschlossenschaliger Moleküle in zwei Radikale weist normalerweise eine Potentialkurve ohne ausgeprägtes Maximum entlang der RK auf. Solche Reaktionen sind komplizierter zu behandeln, da der dynamische Flaschenhals der Reaktion oft weit entfernt vom Edukt, also bei großem B–C-Abstand, liegt. Man spricht deshalb auch von einem lockeren oder produktähnlichen Übergangszustand. Um diesen angemessen zu beschreiben, ist es entscheidend, den Effekt des Drehimpulses auf das effektive Potential zu berücksichtigen, sowie ein geeignetes Modell für die sogenannten Übergangsmode zu finden. Diese sind im Edukt A innere Freiheitsgrade, in B und C jedoch äußere Freiheitsgrade (Rotationen) und besitzen im Übergangszustand

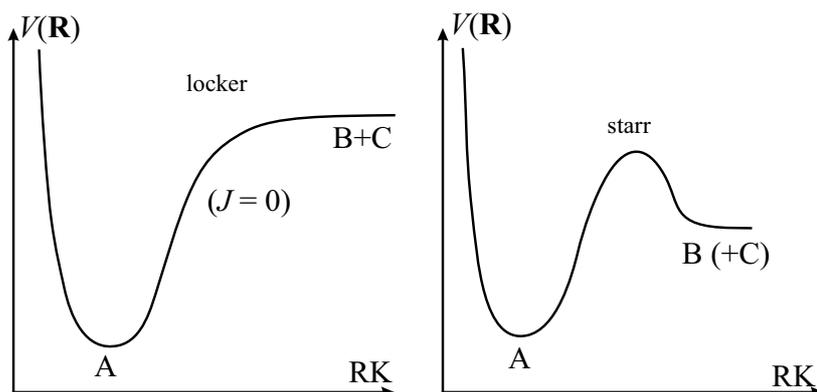


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung typischer Potentialkurven unimolekularer Reaktionen. Links: Potentialverlauf ohne ausgeprägtes Maximum, typisch für die Dissoziation geschlossenschaliger Moleküle (lockerer Übergangszustand). Anm.: Drehimpulseffekte sind nicht berücksichtigt. Rechts: Potentialverlauf mit ausgeprägtem Maximum, typisch für Isomerisierungen, Eliminierungen oder die Dissoziation von Radikalen (starrer Übergangszustand).

einen gemischten Charakter. Das statistische Modell der adiabatischen Reaktionskanäle (engl. *statistical adiabatic channel model*, SACM) erlaubt die Berechnung von $k(E)$ für Reaktionen mit lockerem Übergangszustand (Abschn. 3.3.2).

3.3.1 RRKM-Theorie für Reaktionen mit starrem Übergangszustand

Die RRKM-Theorie nach Rice, Ramsperger, Kassel und Marcus [74–76] kann als mikrokanonische Formulierung der TST angesehen werden. Es lässt sich leicht zeigen, dass aus der Mittelung des RRKM-Ausdrucks über eine thermische Verteilung der inneren Energie die Hochdruck-Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{uni}}^{\infty}(T)$ der TST resultiert [77]. Damit sind auch die Annahmen der RRKM-Theorie äquivalent zur TST:

- Es existiert im Phasenraum eine kritische Konfiguration \mathbf{q}^{\ddagger} , die als Übergangszustand bezeichnet wird. Sie stellt eine Trennfläche zwischen Edukt- und Produkt-Regionen des Phasenraums dar. Die Spezies, die diese kritische Konfiguration besitzt, wird auch als aktivierter Komplex bezeichnet.
- Die Überquerung des Übergangszustands wird als irreversibel angesehen, d.h. es werden zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit alle Trajektorien gezählt, die den Übergangszustand in Richtung der Produkte überqueren. Dadurch werden zwangsläufig manche Trajektorien zu oft gezählt, da sie den Übergangszustand in Wirklichkeit mehrfach in beide Richtungen passieren können.
- Am Übergangszustand lassen sich die Koordinaten dq^{\ddagger} und dp^{\ddagger} , die seine Überquerung beschreiben, von allen restlichen Koordinaten separieren.

Als Übergangszustand wird in der Regel der entsprechende Sattelpunkt erster Ordnung auf der Potentialhyperfläche (PHF) – bzw. das Potentialmaximum entlang der RK – angenommen. Eine Verallgemeinerung stellen die *Variational TST* (VTST) und entsprechende mikrokkanonische Varianten dar, bei denen die Lage des Übergangszustands im Phasenraum nach dem Variationsprinzip optimiert wird [78]. Nach der herkömmlichen RRKM-Theorie resultiert folgender Ausdruck für die spezifische Geschwindigkeitskonstante:

$$k(E) = \begin{cases} L \frac{W^\ddagger(E-E_0)}{h\rho_R(E)} & \text{für } E \geq E_0, \\ 0 & \text{für } E < E_0. \end{cases} \quad (3.70)$$

Hierbei ist h die Planck-Konstante, E_0 die Schwellenenergie der Reaktion, und $\rho_R(E)$ die Zustandsdichte des Reaktanten. Allgemein formuliert ist $W^\ddagger(E - E_0)$ die sogenannte kumulative Reaktionswahrscheinlichkeit, die in der RRKM-Theorie mit der Summe der Zustände des Übergangszustands gleichgesetzt wird. Die Summe der Zustände $W(E)$ ist definiert als Gesamtanzahl von Quantenzuständen zwischen 0 und E , die Zustandsdichte ist deren Ableitung: $\rho(E) = \text{d}/\text{d}E [W(E)]$. In der Reaktionskinetik wird häufig die spektroskopische Konvention verwendet, dass Energien als $\tilde{E} = E/hc$ in Einheiten der Wellenzahl (cm^{-1}) angegeben werden (c : Vakuumlichtgeschwindigkeit). Die Zustandsdichte besitzt dann die Einheit $(\text{cm}^{-1})^{-1}$ und die Planck-Konstante h muss durch $\tilde{h} = h/c \approx 3,336 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^{-1} \text{ s}$ ersetzt werden. Der Faktor L in Gl. (3.70) ist die sogenannte Reaktionswegentartung, ein Korrekturfaktor, der aus Symmetriegründen notwendig ist. Er lässt sich mit folgender Formel berechnen [32]:

$$L = \frac{m^\ddagger \sigma_R}{m_R \sigma^\ddagger}. \quad (3.71)$$

Dabei steht m für die Anzahl optischer Isomere (1 für achirale, 2 für chirale Spezies), σ für die Rotationssymmetriezahl, und R (bzw. \ddagger) bezeichnet den Reaktanten (bzw. Übergangszustand). Voraussetzung für die Anwendbarkeit von Gl. (3.71) ist, dass ρ und W jeweils ohne Berücksichtigung der Symmetrie berechnet wurden. In Gl. (3.70) wurde die J -Abhängigkeit der einzelnen Größen der Einfachheit halber weggelassen. Wie in Abschn. 3.2 erwähnt, kann die Drehimpulsabhängigkeit oft in guter Näherung durch Verwendung einer thermisch gemittelten Quantenzahl $\langle J \rangle$ berücksichtigt werden.

Die Größen $\rho_R(E)$ und $W^\ddagger(E)$ werden normalerweise im Rahmen der Näherung des harmonischen Oszillators und starren Rotators (engl. *rigid rotor-harmonic oscillator*, RRHO) berechnet. Liegen in einem Molekül Torsionsfreiheitsgrade vor, z.B. Rotationen um C-C-Einfachbindungen, treten oft deutliche Abweichungen vom harmonischen Verhalten auf. In Abschnitt 3.3.3 wird beschrieben, wie solche gehinderten inneren Rotatoren in $k(E)$ berücksichtigt werden können.

Wichtig im Zusammenhang mit der *äußeren* Rotation ist die Unterteilung in aktive und inaktive Freiheitsgrade, wobei der Begriff „aktiv“ in diesem Zusammenhang die Beteiligung an der schnellen Energieumverteilung impliziert. Nur aktive Freiheitsgra-

de werden beim Auszählen der Zustandsdichte bzw. Summe der Zustände berücksichtigt. Die Schwingungsfreiheitsgrade werden meist uneingeschränkt als aktiv behandelt, während für die Rotation Restriktionen aufgrund der Drehimpulserhaltung beachtet werden müssen. So ist z.B. in Abwesenheit von Stößen in einem zweiatomigen Molekül kein Energieaustausch zwischen den Schwingungs- und Rotationsfreiheitsgraden möglich. In mehratomigen, symmetrischen Kreiseln ist die Situation komplizierter, da zwischen der Rotation um die Figurenachse des Moleküls und den dazu senkrechten, entarteten Rotationsfreiheitsgraden unterschieden werden muss. Die Rotation um die Figurenachse – wegen der mit ihr verknüpften Quantenzahl auch als K -Rotation bezeichnet – ist nicht zwingend inaktiv, die entarteten Rotationsfreiheitsgrade dagegen schon. In der Regel wird die K -Rotation als vollständig aktiver Freiheitsgrad behandelt, da davon ausgegangen werden kann, dass bei angeregten Molekülen eine starke Rotations-Schwingungskopplung wirksam ist. Asymmetrische Kreisel können häufig als quasi-prolate bzw. -oblate Kreisel approximiert werden (siehe Abschn. 3.2.3). Dann werden die beiden Rotationsfreiheitsgrade mit ähnlicher Rotationskonstante als inaktiv und der dritte als aktiv behandelt. Eine ausführliche Diskussion zur Thematik findet sich in Ref. [66]. Es ist wichtig zu beachten, dass auch inaktive Freiheitsgrade einen Einfluss auf $k(E)$ haben, da sich die Rotationskonstanten von Reaktant und Übergangszustand in der Regel unterscheiden. Durch die resultierende Änderung der Rotationsenergie ist der Anteil der Gesamtenergie, der in den aktiven Freiheitsgraden zur Verfügung steht, im Reaktanten und Übergangszustand verschieden. Es ergibt sich eine effektive Schwellenenergie $E_{0,\text{eff}}(J)$, die sich von $E_0(J=0)$ unterscheidet. Abb. 3.9 zeigt ein Potentialschema, in dem die einzelnen Größen veranschaulicht sind.

Mathematisch betrachtet ist die Bestimmung von $\rho(E; \langle J \rangle)$ und $W(E; \langle J \rangle)$ ein Faltungsproblem. Es lässt sich zeigen, dass die kombinierte Zustandsdichte zweier unabhängiger Freiheitsgrade als Faltungsintegral der einzelnen Zustandsdichten berechnet werden kann [32]:

$$\rho_{12}(E) = \int_0^E \rho_1(E - \epsilon) \rho_2(\epsilon) d\epsilon. \quad (3.72)$$

Der entsprechende Ausdruck für die Summe der Zustände ergibt sich, wenn ρ_1 (bzw. ρ_2) durch W_1 (bzw. W_2) ersetzt wird. Analog kann ρ_{123} durch Faltung von ρ_{12} mit ρ_3 erhalten werden. Allgemein ist die Zustandsdichte von N_{FG} unabhängigen Freiheitsgraden durch $(N_{\text{FG}} - 1)$ -fache Faltung der einzelnen Zustandsdichten zugänglich. Der Rechenaufwand für die explizite numerische Implementierung dieser Faltungen ist relativ hoch, weshalb früher häufig semiklassische Näherungslösungen wie die Whitten-Rabinovitch-Formel [79] eingesetzt wurden. Jedoch wurde von Beyer und Swinehart ein sehr effizienter Algorithmus entwickelt, mit dem die Zustandsdichte bzw. Summe der Zustände von N_{FG} harmonischen Schwingungsfreiheitsgraden durch exaktes Auszählen bestimmt werden kann [80], sodass heutzutage die Verwendung von Näherungslösungen in der Praxis nicht mehr nötig ist. Stein und Rabinovitch verallgemeinerten diesen Algorithmus, sodass auch anharmonische Freiheitsgrade mit nicht äquidistantem Zustandsmuster behandelt werden können [81]. Eine Alternati-

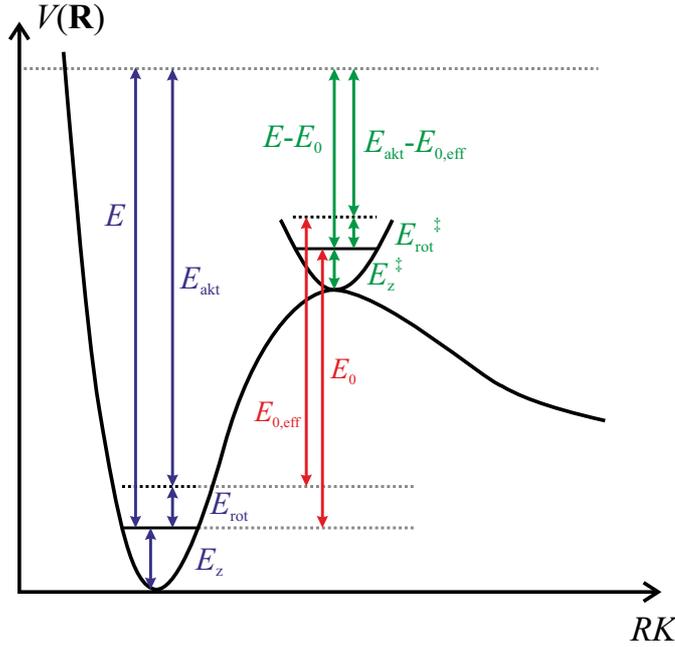


Abbildung 3.9: Potentialdiagramm zur Veranschaulichung der RRKM-Theorie. E_z bezeichnet die Nullpunktschwingungsenergie, E_{rot} die Energie der inaktiven Rotationsfreiheitsgrade. Die entsprechenden Größen des Übergangszustands sind mit dem Symbol \ddagger gekennzeichnet. E ist die innere Energie des Reaktanten, E_{akt} die innere Energie in den aktiven Freiheitsgraden. E_0 ist die Schwellenenergie der Reaktion, also die Energiedifferenz der Rotations-Schwingungs-Grundzustände des Übergangszustands und des Reaktanten, und $E_{0,\text{eff}}(J)$ die effektive Schwellenenergie unter Berücksichtigung des Effekts der inaktiven Rotationsfreiheitsgrade.

ve zum exakten Auszählen ist die Berechnung der kanonischen Zustandssumme $q(\beta)$ (mit $\beta = (k_B T)^{-1}$) und anschließende inverse Laplace-Transformation (ILT) [34]:

$$\mathcal{L}^{-1} \left(\frac{q(\beta)}{\beta^k} \right) = \begin{cases} \rho(E) & \text{für } k = 0, \\ W(E) & \text{für } k = 1. \end{cases} \quad (3.73)$$

Dabei symbolisiert \mathcal{L}^{-1} die ILT:

$$\mathcal{L}^{-1}(F(\beta)) = \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} F(\beta) \exp(\beta E) d\beta. \quad (3.74)$$

Der Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, dass Zustandssummen meist einfacher zu berechnen sind als Zustandsdichten, da bei mehreren kombinierten unabhängigen Freiheitsgraden statt der Faltungen einfache Multiplikationen durchgeführt werden müssen. Das Transformationsintegral in Gl. (3.74) lässt sich numerisch effizient mit Hilfe der Methode des steilsten Abstiegs (engl. *steepest descent*) auswerten [82, 83].

Die Gesamtzustandsdichte – für die aktive Rotation und die inneren Freiheitsgrade – wird durch Faltung der Zustandsdichte der inneren Freiheitsgrade ρ_{int} mit der

Zustandsdichte der aktiven äußeren Rotation erhalten, wodurch folgender Ausdruck resultiert [84]:

$$\rho(E; \langle J \rangle) = \sum_{K=-J^*}^{J^*} \rho_{\text{int}} [E - E_{\text{rot}}(K; \langle J \rangle)]. \quad (3.75)$$

Das Symbol $*$ impliziert dabei folgende Restriktionen für die Quantenzahl K : $|K| \leq \langle J \rangle$ sowie $E_{\text{rot}}(K; \langle J \rangle) \leq E$. Zur Berechnung der Zustandsdichte und Summe der Zustände wurden in dieser Arbeit die Fortran-Programme SUMEJP, SUMEJO, DENSEJP und DENSEJO von M. Olzmann [69] verwendet, wobei zur exakten Zustandszählung der Beyer-Swinehart-Algorithmus implementiert ist.

3.3.2 Statistisches Modell der adiabatischen Reaktionskanäle (SACM) für Dissoziationsreaktionen

Wie erwähnt, ist die Situation bei Dissoziationsreaktionen mit lockerem Übergangszustand komplizierter. Ohne Rotation ($J = 0$) nimmt die potentielle Energie entlang der Reaktionskoordinate q von der Gleichgewichtskonfiguration des gebundenen Moleküls ($q = q_e$) bis zur vollständigen Fragmentierung ($q \rightarrow \infty$) in der Regel monoton zu. Unter dem Einfluss der Rotation ($J > 0$) ergibt sich im effektiven Potential ein schwach ausgeprägtes Maximum, die sogenannte Zentrifugalbarriere, deren Position entlang der Reaktionskoordinate J -abhängig ist. Das für diese Fälle gut geeignete statistische Modell der adiabatischen Reaktionskanäle (engl. *statistical adiabatic channel model*, SACM) [85] geht von einem RRKM-ähnlichen Ausdruck aus:

$$k(E, \langle J \rangle) = L \frac{W_{\text{oK}}(E - E_0(\langle J \rangle), \langle J \rangle)}{h \rho_R(E, \langle J \rangle)}. \quad (3.76)$$

Hierbei steht die kumulative Reaktionswahrscheinlichkeit im Zähler nicht für die Summe der Zustände des Übergangszustands, sondern für die Anzahl offener Kanäle W_{oK} . Im SACM-Bild wird ein adiabatischer^{iv} Reaktionsverlauf entlang der Reaktionskoordinate angenommen, was folgendermaßen zu verstehen ist: wird die Schrödinger-Gleichung der Kernbewegung im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung für einen fixierten Wert der Reaktionskoordinate q gelöst, ergeben sich die Eigenwerte $E_i^{\text{rv}}(q)$. Durch parametrische Variation der Reaktionskoordinate q lassen sich damit adiabatische Potentialkurven $V_i^{\text{ad}}(q) = V(q) + E_i^{\text{rv}}(q)$ konstruieren, die sich nicht schneiden. Es wird angenommen, dass die RK von allen anderen Koordinaten entkoppelt ist, sodass keine Übergänge zwischen den Potentialkurven erlaubt sind. Die Quantenzahlen, die den Eduktzustand charakterisieren, lassen sich also eindeutig mit dem Satz von Quantenzahlen korrelieren, die den Zustand der Produktfragmente beschreiben. Als offene Kanäle werden in W_{oK} bei einer gegebenen Anregungsenergie E nun alle adiabatischen Kurven gezählt, die für alle q von q_e bis ∞ unterhalb von E liegen. Dies ist in Abb. 3.10 qualitativ dargestellt.

^{iv}Adiabatisch bezüglich der Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade.

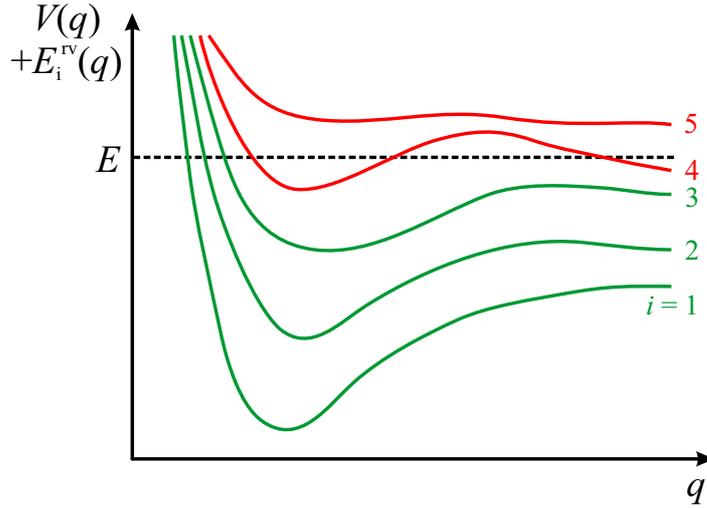


Abbildung 3.10: Adiabatische Potentialkurven $V_i^{\text{ad}}(q) = V(q) + E_i^{\text{rv}}(q)$. Die Kanäle 1-3 werden für die gegebene Energie E als offen gezählt, 4 und 5 als geschlossen. Abbildung in Anlehnung an Ref. [32] (Abb. 3.16).

Das detaillierte SACM wurde im Wesentlichen für kleine Systeme, z.B. für Dissoziationen in ein Atom + lineares Molekül [86], Atom + dreiatomiges nichtlineares Molekül [87] oder zwei identische lineare Moleküle [88,89] angewendet. Die entsprechenden Rechnungen sind schon in diesen Fällen sehr kompliziert und daher für größere mehratomige Moleküle in der Praxis nicht durchführbar. Jedoch wurde ein vereinfachtes SACM von Troe entwickelt [84, 90], das durch sinnvolle Näherungen die Komplexität deutlich verringert. Im restlichen Verlauf dieser Arbeit impliziert die Abkürzung SACM stets die Verwendung dieser vereinfachten Variante. Das Potential des niedrigsten Kanals entlang der Reaktionskoordinate q (Abstand der Schwerpunkte der Fragmente) wird folgendermaßen modelliert:

$$V_1^{\text{ad}}(q, J) = D \{1 - \exp[-\beta(q - q_e)]\}^2 + \Delta E_z(q) + B_{\text{cent}}(q)J(J + 1). \quad (3.77)$$

Der erste Term entspricht dem Morse-Potential $V(q)$ mit den Parametern q_e (Gleichgewichtsabstand), D (Potentialtiefe, also Differenz $V(q \rightarrow \infty) - V(q_e)$) und β (Maß für die Krümmung der Potentialkurve am Minimum). Die Reaktionsenthalpie $\Delta_R H(0 \text{ K})$ ergibt sich aus D unter Berücksichtigung der Nullpunktschwingungsenergie des Edukts und der Produkte. Der zweite Term in Gl. (3.77) beschreibt diesen Beitrag in Abhängigkeit von q . Dazu wird mit einer exponentiellen Umschaltfunktion zwischen dem Wert des Reaktanten $E_{\text{zr}} = E_z(q_e)$ und dem der Produktfragmente $E_{\text{zp}} = E_z(q \rightarrow \infty)$ interpoliert:

$$\Delta E_z(q) = E_{\text{zp}} + [E_{\text{zr}} - E_{\text{zp}}] \exp[-\alpha(q - q_e)]. \quad (3.78)$$

α ist der Anisotropie- bzw. „Lockerheits“-Parameter. Dieses Interpolationsschema ist eines der Grundmotive des vereinfachten SACM und wird auch für weitere Größen verwendet (s.u.). Der dritte Summand in Gl. (3.77) ist der Zentrifugalterm, der von der Rotation des Moleküls um die Achsen senkrecht zur Reaktionskoordinate

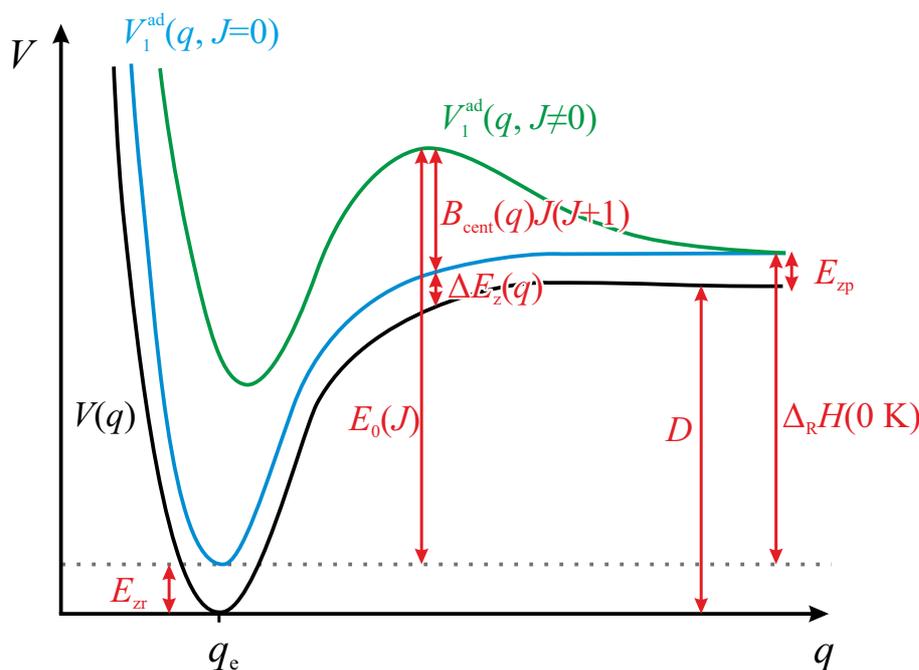


Abbildung 3.11: Modell-Potentialkurven $V_1^{\text{ad}}(q, J)$ nach dem vereinfachten SACM für $J = 0$ (blau) und $J \neq 0$ (grün), sowie das zugrundeliegende Morse-Potential (schwarz). Die eingezeichneten Größen sind im Text definiert.

herrührt. Die entsprechende Rotationskonstante B_{cent} nimmt mit steigendem q ab, wodurch im effektiven Potential $V_1^{\text{ad}}(q, J)$ ein Maximum resultiert, die sogenannte Zentrifugalbarriere $E_0(J)$. In Abb. 3.11 ist dieser Sachverhalt schematisch dargestellt. Geschlossene Ausdrücke für $B_{\text{cent}}(q)$ unter der Annahme, dass das dissoziierende Molekül als quasi-zweiatomig bzw. quasi-dreiatomig approximiert werden kann, wurden von Troe hergeleitet [90].

Um die adiabatischen Potentialkurven zu erhalten, müssen die Energieeigenwerte der aktiven Freiheitsgrade zu $V_1^{\text{ad}}(q, J)$ addiert werden. Bei den inneren Freiheitsgraden des Edukts wird zwischen erhaltenen und verschwindenden Oszillatoren unterschieden. Beispielsweise existieren in einem nichtlinearen Reaktanten $3N_{\text{r}} - 6$ innere Freiheitsgrade. Beim Zerfall in ein nichtlineares Fragment F_1 mit $3N_{F_1} - 6$ Freiheitsgraden und ein lineares Fragment F_2 mit $3N_{F_2} - 5 = 3(N_{\text{r}} - N_{F_1}) - 5$ Freiheitsgraden verbleiben in der Summe $3N_{F_1} - 6 + 3(N_{\text{r}} - N_{F_1}) - 5 = 3N_{\text{r}} - 11$ innere Freiheitsgrade in beiden Produkten. Fünf innere Freiheitsgrade des Edukts werden im Dissoziationsprozess dagegen in relative Rotation der Fragmente umgewandelt. Diese Freiheitsgrade werden auch als Übergangsmode bezeichnet.

Eine wesentliche Vereinfachung des SACM stellt die Annahme dar, dass alle Kanäle ihr Maximum an derselben Position entlang der Reaktionskoordinate aufweisen. Dadurch reduziert sich das Problem der individuellen Bestimmung der Kanalmaxima auf die Auszählung der Summe der Zustände eines Pseudo-Übergangszustands. Die erhaltenen Oszillatoren werden dabei im Rahmen des vereinfachten SACM fol-

gendermaßen behandelt: die Schwingungswellenzahl eines erhaltenen Oszillators wird analog zu Gl. (3.78) zwischen der Wellenzahl der Schwingung im Edukt und der korrespondierenden Schwingung in einem der Fragmente interpoliert. Da eine eindeutige Zuordnung der Schwingungsmoden oftmals nicht einfach ist, können die erhaltenen Oszillatoren zweckmäßig nach ihrer Schwingungswellenzahl geordnet und anhand dieser Reihung miteinander korreliert werden. Die kombinierte Zustandsdichte ρ_{kons} der erhaltenen Oszillatoren kann z.B. mit Hilfe des Beyer-Swinehart-Algorithmus [80] berechnet werden. Die genäherte Anzahl der offenen Kanäle ergibt sich dann als Faltung von ρ_{kons} mit der Summe der Zustände der Übergangsmoden, $W_{\text{üb}}$:

$$W(E) = \int_0^E \rho_{\text{kons}}(E - \epsilon) W_{\text{üb}}(\epsilon) d\epsilon. \quad (3.79)$$

Zur Berechnung von $W_{\text{üb}}$ dient ein semiklassischer Ansatz. Die Summe der Zustände einer einzelnen Übergangsmode lässt sich demnach folgendermaßen formulieren [91]:

$$w_{\text{üb},i}(E) = \left(\frac{E - D}{hc \epsilon_i} + \frac{1}{2} \right)^{x_i}, \quad (3.80)$$

wobei ϵ_i und x_i Parameter sind, die das Zustandsmuster der Übergangsmode charakterisieren. Im Grenzfall eines harmonischen Oszillators ist $x_{\text{HO}} = 1$ und $\epsilon_{\text{HO}} = \tilde{\nu}$ (Schwingungswellenzahl); für einen freien Rotator gilt $x_{\text{rot}} = 0,5$ und $\epsilon_{\text{rot}} = B$ (Rotationskonstante). Die zur Berechnung von $w_{\text{üb}}$ verwendeten Parameter ϵ_i und x_i werden durch eine Interpolation ähnlich zu Gl. (3.78) erhalten, wobei die Fragmentrotationen mit den niederfrequentesten Schwingungen des Reaktanten korreliert werden. Der Ausdruck für die kombinierte Summe der Zustände $W_{\text{üb}}(E)$ aller Übergangsmoden ist in Ref. [91] gegeben. In den bisherigen Überlegungen wurde die Drehimpulskopplung vernachlässigt, was durch nachträgliche Multiplikation von $W(E)$ mit einem Faktor $F_{\text{AM}}(E, J)$ korrigiert werden kann. Dieser wird wiederum zwischen den beiden Grenzfällen $F_{\text{AMe}}(E, J)$ (Reaktant) und $F_{\text{AM}\infty}(E, J)$ (Produkte) interpoliert [84]. In dieser Arbeit wurde für alle SACM-Rechnungen das Programm SACM von M. Olzmann verwendet [69].

Der Interpolationsparameter α (Gl. 3.78) kann nicht *a priori* berechnet werden, sondern wird im praktischen Gebrauch normalerweise als Fit-Parameter zum Anpassen berechneter Geschwindigkeitskonstanten an experimentelle Daten verwendet. Je höher (niedriger) α gewählt wird, desto produktähnlicher (eduktähnlicher) bzw. lockerer (starrer) wird der Modell-Übergangszustand, dessen Zustände gezählt werden. Entsprechend steigt die berechnete Geschwindigkeitskonstante mit α , da die Entropie des Übergangszustands erhöht wird. In Vergleichsstudien von Cobos und Troe [92] stellte sich heraus, dass die Geschwindigkeitskonstanten vor allem sensitiv bezüglich des Quotienten α/β sind (β : Morseparameter, s.o.). Weiterhin wurde herausgefunden, dass sich die meisten untersuchten experimentellen Daten mit einem Wert im Bereich $0,3 \leq \alpha/\beta \leq 0,6$ reproduzieren lassen. Daher ist es zweckmäßig, einen „Standardwert“ von 0,5 zu verwenden, falls keine experimentellen Daten zum Anpassen vorhanden sind [92].

3.3.3 Anharmonizität – gehinderte innere Rotation

Gehinderte innere Rotatoren (GIR) sind Freiheitsgrade, die in vielen organischen Molekülen vorhanden sind, z.B. im Fall von Rotationen um C–C-Einfachbindungen. Sie weisen ein periodisches Potential $V(\phi)$ bezüglich des Diederwinkels ϕ auf. Die Atome, die diesen Winkel definieren, sind in Abb. 3.12 exemplarisch für die Rotation der Methylgruppe in Isopren markiert. Aufgrund des Potentialverlaufs ist für solche Frei-

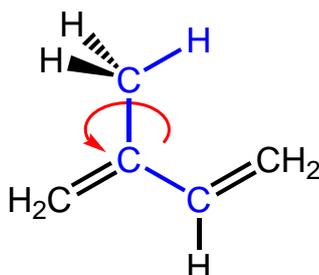


Abbildung 3.12: Gehinderte innere Rotation der Methylgruppe in Isopren. Die Atome, die den Diederwinkel ϕ definieren, sind blau markiert. Anm.: Streng genommen handelt es sich nicht nur um eine Rotation der Methylgruppe, sondern um eine Rotation beider Fragmente relativ zueinander.

heitsgrade eine starke Anharmonizität zu erwarten, da sich $V(\phi)$ nur in unmittelbarer Umgebung der Potentialminima hinreichend exakt durch ein quadratisches Potential approximieren lässt. Für die Kinetik hat dies insbesondere dann einen Einfluss, wenn anharmonische Freiheitsgrade im Reaktanten durch harmonische Freiheitsgrade im Übergangszustand ersetzt werden oder umgekehrt. Wird zur Berechnung von $W^\ddagger(E)$ und $\rho_R(E)$ (bzw. $q_R(T)$, $q^\ddagger(T)$ im Fall kanonischer Geschwindigkeitskonstanten) jeweils die Näherung des harmonischen Oszillators (HO) benutzt, ist der Fehler relativ groß, da die starren Schwingungen mit der HO-Näherung wesentlich besser beschrieben werden als die GIR. Ein Beispiel, bei dem dieser Effekt sehr stark ausgeprägt ist, ist die Ringöffnung des Cyclohexoxyradikals sowie deren Rückreaktion [93, 94], die in Abb. 3.13 dargestellt sind. Im 6-Oxo-Hexylradikal liegen fünf GIR vor, im

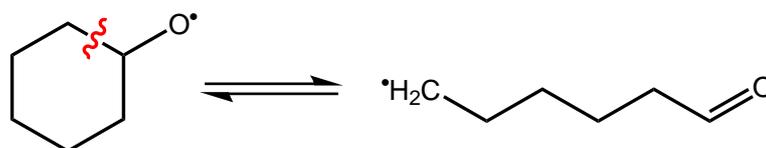


Abbildung 3.13: Ringöffnung des Cyclohexoxyradikals bzw. Ringschluss des 6-Oxo-Hexylradikals.

Cyclohexoxyradikal dagegen keine. Da der Übergangszustand ähnlich der zyklischen Spezies ist, sind auch seine Freiheitsgrade entsprechend zu beschreiben. Daher ist zu erwarten, dass die Berücksichtigung der Anharmonizität der GIR vor allem für die Ringschlussreaktion entscheidend ist, was sich auch im Vergleich von Theorie und Experiment bestätigt hat [93, 94].

Eine Komplikation, die sich bei der theoretischen Behandlung ergibt, ist die Kopplung mehrerer GIR untereinander und der GIR mit der externen Rotation [95–97]. Aller-

dings lassen sich meist vernünftige Ergebnisse erzielen, wenn die GIR separiert in einer eindimensionalen Näherung (1D-GIR) beschrieben werden [98]. Die Behandlung der GIR im Rahmen dieser Arbeit orientiert sich an der Vorgehensweise in Refs. [93, 94] (siehe auch Welz [99]). Die Schrödingergleichung für das 1D-GIR-Problem lautet:

$$-\frac{\hbar^2}{2I_{\text{red}}}\frac{\partial^2\Psi_i}{\partial\phi^2}+V(\phi)\Psi_i=E_i\Psi_i, \quad (3.81)$$

mit der Wellenfunktion Ψ_i , dem Energieeigenwert E_i und dem reduzierten Trägheitsmoment I_{red} , das sich näherungsweise aus den Trägheitsmomenten der rotierenden Fragmente (in ihrer Gleichgewichtskonfiguration) bezüglich der Rotationsachse bestimmen lässt:

$$I_{\text{red}}=\frac{I_1I_2}{I_1+I_2}. \quad (3.82)$$

Im Beispiel von Abb. 3.12 ist die CH_3 -Gruppe Fragment 1 und die C_4H_5 -Gruppe Fragment 2, wobei $I_{1/2}$ bezüglich der vertikalen, blau markierten C-C-Bindung berechnet werden. Die Potentialkurve $V(\phi)$ kann mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen erhalten werden: dazu werden relaxierte Potentialflächenscans durchgeführt, d.h. der Diederwinkel ϕ wird zunächst fixiert und die verbleibenden Koordinaten optimiert. Anschließend wird ϕ um die Schrittweite $\Delta\phi$ (z.B. 10°) erhöht und erneut eine eingeschränkte Geometrieoptimierung durchgeführt. Dies wird so oft wiederholt, bis für das gesamte Intervall $\phi \in (0^\circ \dots 360^\circ)$ eine diskrete Darstellung von $V(\phi)$ gegeben ist. An diese Datenpunkte kann anschließend eine endliche Fourier-Reihe angepasst werden:

$$V(\phi)\approx a+\sum_{k=1}^{N_b}b_k\cos(k\phi)+\sum_{l=1}^{N_c}c_l\sin(l\phi), \quad (3.83)$$

wobei die zur Darstellung benötigte Anzahl an Cosinus- und Sinus-Termen (N_b und N_c) abhängig von der Komplexität von $V(\phi)$ ist. Die GIR-Eigenwerte E_i (Gl. (3.81)) lassen sich z.B. bestimmen, indem der folgende Ansatz in die Schrödingergleichung eingesetzt wird:

$$\begin{aligned} \Psi_i &\approx \sum_{m=-M}^M \lambda_{im}\psi_m, \\ \psi_m &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp(im\phi), \quad m=0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm M. \end{aligned} \quad (3.84)$$

Die Wellenfunktionen Ψ_i des GIR werden also auf eine endliche Basis der Wellenfunktionen (ψ_m) des eindimensionalen freien Rotators ($V(\phi)=0$) projiziert. Durch Anwendung des Ritz'schen Variationsprinzips [100] und Diagonalisierung der resultierenden Hamilton-Matrix werden die genäherten Eigenwerte des 1D-GIR erhalten. Je größer $N_{\text{bas}}=2M+1$ gewählt wird, desto genauer das Ergebnis. Die Lösung der Schrödingergleichung erfolgte in dieser Arbeit mit Hilfe des Programms EIGENMSINII, das von O. Welz im Rahmen seiner Dissertation entwickelt wurde [99]. Dort wurde auch gezeigt, dass in der Praxis ca. 1200 Basisfunktionen ausreichend sind. EIGENMSINII verwendet zur Berechnung von I_{red} die Subroutine MOMINERT aus dem MULTIWELL-

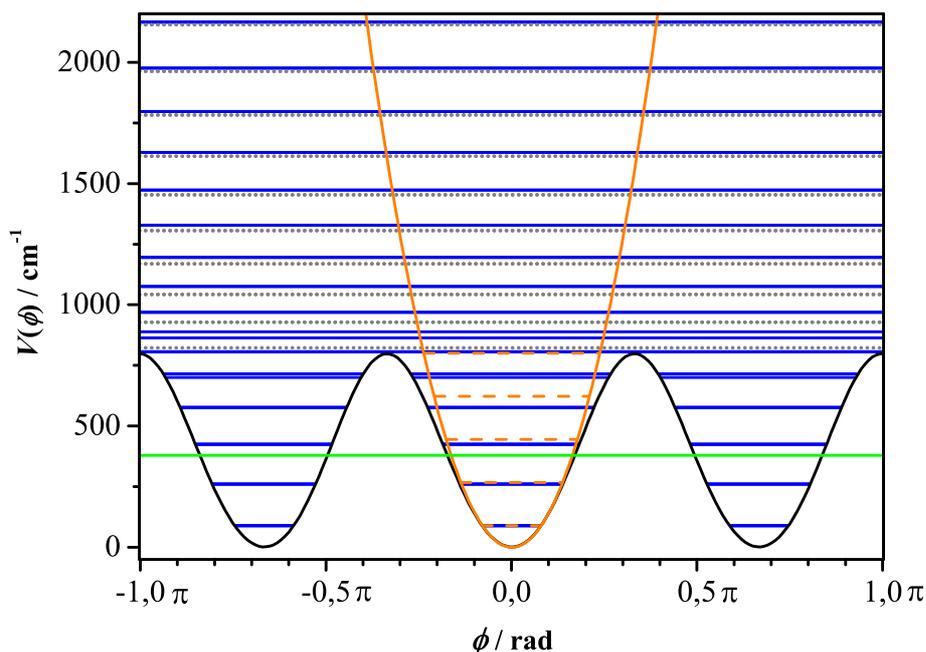


Abbildung 3.14: Potential und GIR-Niveaus für die Methylrotation in Isopren (s. Abb. 3.12). Schwarze Kurve: Torsionspotential $V(\phi)$, blaue waagerechte Linien: GIR-Eigenwerte, orange Kurve: Potential in HO-Näherung, orange waagerechte Linien: HO-Eigenwerte (nicht gezeigt für Energien oberhalb der Rotationsbarrieren), grüne Linie: Mittelwert von $V(\phi)$ (Parameter a in Fourier-Reihe), grau gepunktete waagerechte Linien: Eigenwerte des freien eindimensionalen Rotators (verschoben um konstantes Potential a ; nicht gezeigt für Energien unterhalb der Rotationsbarrieren).

Programmpaket [101]. Für die Eigenwertberechnung werden die Routinen ELMHES und HQR aus Ref. [71] genutzt.

In Abb. 3.14 sind die Eigenwerte bis ca. 2000 cm^{-1} für das Beispiel der Methylrotation in Isopren dargestellt. Dabei wird deutlich, dass bei niedriger Energie die GIR-Eigenwerte in guter Näherung durch die äquidistanten HO-Eigenwerte beschrieben werden. Bei hoher Energie dagegen nähern sich die GIR-Eigenwerte den (um den Potentialmittelwert a zu höherer Energie verschobenen) Eigenwerten des freien Rotators an. Im Bereich dazwischen ist das Verhalten komplizierter. Bei Energien deutlich unterhalb der Barriere für die innere Rotation verhält sich der Freiheitsgrad also wie eine starre harmonische Torsionsschwingung. Bei Energien deutlich oberhalb der Rotationsbarriere dagegen „spürt“ das System lediglich ein niedriges gemitteltes Potential a und kann im Wesentlichen frei rotieren.

Die eindimensionale Zustandssumme bezogen auf den niedrigsten Zustand E_0 des GIR wird durch explizite Summation erhalten:

$$q_{\text{GIR}}^{\text{1D}}(T) = \sum_{j=1}^{N_{\text{bas}}} g_j \exp\left(\frac{E_j - E_0}{k_{\text{B}}T}\right), \quad (3.85)$$

wobei g_j die Entartung darstellt und N_{bas} die theoretisch unendliche Summe begrenzt. Für die Implementierung der GIR in die Gesamtzustandssumme der inneren Freiheitsgrade des Reaktanten oder Übergangszustands existieren verschiedene Ansätze. Sie kann z.B. als Produkt von HO-Zustandssummen und GIR-Zustandssummen geschrieben werden:

$$q_{\text{int}}(T) \approx \prod_{i=1}^{N_{\text{FG}}-N_{\text{GIR}}} q_{\text{HO},i}(T) \prod_{j=1}^{N_{\text{GIR}}} q_{\text{GIR},j}^{\text{1D}}(T). \quad (3.86)$$

Dazu müssen allerdings N_{GIR} Normalmoden, die den inneren Rotationen entsprechen, durch die korrespondierenden eindimensionalen GIR-Moden ersetzt werden. Dies ist problematisch, da Normalkoordinaten eine Superposition von mehreren eindimensionalen Moden darstellen, sodass häufig keine eindeutige Zuordnung möglich ist. Eine praktikable Lösung für dieses Problem wurde von Vansteenkiste *et al.* gefunden [102]. Demnach wird zuerst die Zustandssumme aller Normalmoden nach der HO-Näherung berechnet:

$$q_{\text{HO}}^{\text{tot}}(T) = \prod_{i=1}^{N_{\text{FG}}} q_{\text{HO},i}(T).$$

Anschließend wird diese Zustandssumme *ad hoc* für jeden GIR durch Multiplikation eines Quotienten aus GIR- und HO-Zustandssumme korrigiert:

$$q_{\text{int}}(T) \approx q_{\text{HO}}^{\text{tot}}(T) \prod_{j=1}^{N_{\text{GIR}}} \frac{q_{\text{GIR},j}^{\text{1D}}(T)}{q_{\text{HO},j}^{\text{1D}}(T)}. \quad (3.87)$$

Die Pseudo-Zustandssumme $q_{\text{HO},j}^{\text{1D}}$ ergibt sich dabei, indem das GIR-Potential $V_j(q)$ im Bereich des globalen Minimums durch eine Parabel approximiert wird (s. Abb. 3.14), und die HO-Zustandssumme für dieses harmonische Potential berechnet wird:

$$q_{\text{HO},j}^{\text{1D}} = \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\tilde{\nu}_j^{\text{1D}}}{k_{\text{B}}T}\right) \right]^{-1}. \quad (3.88)$$

Zur Implementierung der GIR in die RRKM-Theorie ist es zweckmäßig, zunächst die Zustandssummen von Reaktant und Übergangszustand nach Gl. (3.87) zu bestimmen und anschließend mittels ILT die Zustandsdichte bzw. Summe der Zustände zu berechnen (s. Abschn. 3.3.1). Zu diesem Zweck wurden die gruppeninternen Programme SUMEJP, SUMEJO, DENSEJP, DENSEJO in der modifizierten Version von O. Welz [99] (ursprünglich geschrieben von M. Olzmann [69]) verwendet.

Im SACM können ebenfalls Freiheitsgrade, die sich im Edukt als GIR, in einem der Fragmente aber als harmonischer Oszillator verhalten (oder umgekehrt), berücksichtigt werden. Bei der Berechnung der Zustandsdichte der Reaktanten kann dabei analog zur RRKM verfahren werden. Die Berechnung der Anzahl offener Kanäle ist komplizierter. Troe empfiehlt hier, zur Vereinfachung das Zustandsmuster der separierten Produkte zu verwenden [90]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde folgende *ad-hoc*-Lösung benutzt: zunächst wurde $W_{\text{OK}}(E - E_0(\langle J \rangle), \langle J \rangle)$, wie in Abschn. 3.3.2 dargestellt, berechnet. Diese Funktion wurde anschließend mit einem Korrekturfak-

tor $f_{\text{korr}}(E) = W_{\text{frag,GIR}}(E)/W_{\text{frag,HO}}(E)$ multipliziert. Dieser Faktor wurde aus der Summe der Zustände der separierten Fragmente in der GIR- bzw. HO-Näherung bestimmt.

3.3.4 Einfluss des Tunnelns auf k

Die in diesem Kapitel vorgestellten statistischen Reaktionstheorien sind *per se* klassische Theorien. Ein für die Kinetik wichtiger nichtklassischer Effekt ist das Quantentunneln (siehe z.B. [51, 103]). Gemäß der Quantentheorie ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen mit der kinetischen Energie T eine Potentialbarriere mit $V_{\text{max}} > T$ überwindet, im Unterschied zur klassischen Mechanik ungleich null. Andererseits kann das Teilchen auch für $T > V_{\text{max}}$ mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit an der Potentialbarriere reflektiert werden. Der Effekt ist umso ausgeprägter, je kleiner die Teilchenmasse und je schmaler die Potentialbarriere ist. Für die Chemie ist er daher – neben Elektronentransferprozessen [104] – vor allem bei Reaktionen relevant, in denen Wasserstoff- oder Deuterium-Atome transferiert oder dissoziiert werden. In diesen Fällen macht sich das Tunneln als besonders ausgeprägter kinetischer Isotopeneffekt bemerkbar [105]. Der Effekt lässt sich in der klassischen RRKM-Theorie durch eine Korrektur berücksichtigen [34, 77, 106]. Statt der Summe der Zustände des Übergangszustands $W^\ddagger(E - E_0)$ wird die korrigierte Größe $W_{\text{tun}}^\ddagger(E)$ als kumulative Reaktionswahrscheinlichkeit in Gl. (3.70) eingesetzt. Sie ergibt sich aus folgender Beziehung:

$$W_{\text{tun}}^\ddagger(E) = \int_{-E_0}^{E-E_0} \rho^\ddagger(E - E_0 - \epsilon) \kappa(\epsilon) d\epsilon. \quad (3.89)$$

Neben der Zustandsdichte ρ^\ddagger des Übergangszustands wird für dieses Faltungsintegral der Transmissionskoeffizient κ benötigt. Dieser entspricht einer energieabhängigen Wahrscheinlichkeit, dass die Potentialbarriere überwunden wird.^v Klassisch ist das Durchdringen der Barriere unterhalb von E_0 verboten, oberhalb von E_0 wird die Barriere dagegen in jedem Fall überwunden. Entsprechend ist $\kappa(\epsilon)$ dann eine Heaviside-Funktion und Gl. (3.89) ergibt gerade $W^\ddagger(E - E_0)$. Unter Berücksichtigung des Tunnelns ergibt sich dagegen ein S-förmiger Verlauf von $\kappa(\epsilon)$, siehe Abb. 3.16.

Zur Berechnung von $\kappa(\epsilon)$ existieren verschiedene Näherungen. Im Allgemeinen muss beachtet werden, dass Tunneln in Molekülen kein eindimensionales, sondern ein $(3N_{\text{at}} - 6)$ -dimensionales Problem ist. Zwar gibt es Ansätze für die mehrdimensionale Beschreibung des Tunnelns [107–110], jedoch wird häufig die Vereinfachung angenommen, dass die Bewegung entlang der Reaktionskoordinate von den restlichen Freiheitsgraden separierbar ist, sodass das Tunneln eindimensional beschrieben werden kann.

^vDer Transmissionskoeffizient $\kappa(\epsilon)$ sollte nicht mit dem Korrekturfaktor in der Eyring-Gleichung (Gl. (3.1)) verwechselt werden.

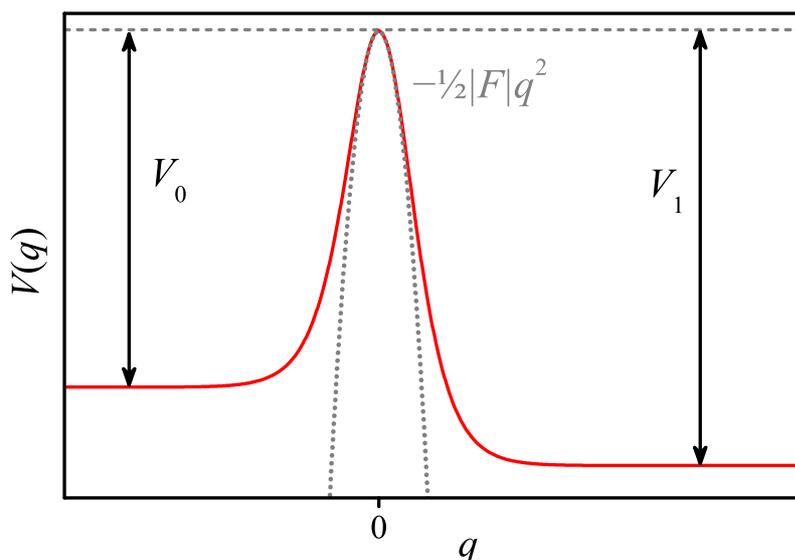


Abbildung 3.15: Eckart-Modellpotential (rote Linie). Zur Veranschaulichung des Parameters F wurde eine entsprechende Parabel mit $V(q) = V_0 - 1/2 |F| q^2$ eingezeichnet (graue gepunktete Linie).

Für ein parabolisches Modellpotential $V(q) = V_0 - 1/2 |F| q^2$ mit dem Maximum V_0 bei $q = 0$ ergibt sich [105] (zitiert nach [34]):

$$\begin{aligned} \kappa(\epsilon) &= \frac{1}{2} \left\{ 1 + \tanh \left[\frac{1}{2} C \left(\frac{\epsilon}{V_0} - 1 \right) \right] \right\}, \\ C &= \frac{2\pi V_0}{hc |\tilde{\nu}_{\text{RK}}|}. \end{aligned} \quad (3.90)$$

Hierbei ist $\tilde{\nu}_{\text{RK}}$ die Wellenzahl am Maximum:

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_{\text{RK}} &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{F}{\mu_{\text{RK}}}}, \text{ mit} \\ F &= \left(\frac{\partial^2 V(q)}{\partial q^2} \right)_{q=0}. \end{aligned} \quad (3.91)$$

μ_{RK} bezeichnet die effektive Masse der RK. Da die zweite Ableitung am Maximum (F) negativ ist, ergibt sich stets eine imaginäre Wellenzahl $\tilde{\nu}_{\text{RK}}$. Sowohl F , μ_{RK} als auch $\tilde{\nu}_{\text{RK}}$ werden in der Regel von quantenchemischen Programmpaketen im Rahmen der Normalkoordinatenanalyse eines Sattelpunkts erster Ordnung ausgegeben.

Ein weiteres oft verwendetes Modell ist das Eckart-Potential [111], bei dem zusätzlich zur Krümmung am Potentialmaximum die relative Energie vor und nach der Barriere (Edukt(e), Produkt(e)) berücksichtigt wird. Das asymmetrische Eckart-Potential kann folgendermaßen formuliert werden:

$$\begin{aligned}
V(q) &= (V_0 - V_1) \frac{y}{1+y} + B \frac{y}{(1+y)^2}, \\
y &= \exp(\alpha(q - q_0)), \\
q_0 &= \frac{1}{2\alpha} \ln\left(\frac{V_1}{V_0}\right), \\
\alpha &= \sqrt{\frac{BF}{2V_0V_1}}, \\
B &= \left(\sqrt{V_0} + \sqrt{V_1}\right)^2
\end{aligned} \tag{3.92}$$

Neben dem Parameter F (s.o.) werden noch die Energiedifferenzen V_0 und V_1 benötigt (siehe Abb. 3.15). Eckart konnte die eindimensionale Schrödingergleichung für dieses Problem analytisch lösen und einen Ausdruck für κ herleiten [111], der auf unterschiedliche Art und Weise dargestellt werden kann, z.B. gemäß Miller [112] mit den Parametern V_0 , V_1 und $\tilde{\nu}_{\text{RK}}$:

$$\begin{aligned}
\kappa(\epsilon) &= \frac{\sinh(a) \sinh(b)}{\sinh^2[1/2(a+b)] + \cosh^2(c)}, \text{ mit} \\
a &= \frac{4\pi}{hc |\tilde{\nu}_{\text{RK}}| (V_0^{-1/2} + V_1^{-1/2})} \sqrt{\epsilon + V_0}, \\
b &= \frac{4\pi}{hc |\tilde{\nu}_{\text{RK}}| (V_0^{-1/2} + V_1^{-1/2})} \sqrt{\epsilon + V_1}, \\
c &= 2\pi \sqrt{\frac{V_0V_1}{(hc |\tilde{\nu}_{\text{RK}}|)^2} - \frac{1}{16}}.
\end{aligned} \tag{3.93}$$

In Abb. 3.16 sind Transmissionskoeffizienten nach dem Eckart-Modell für verschiedene $\tilde{\nu}_{\text{RK}}$ dargestellt.

Als Alternative zu diesen Modellpotentialen lässt sich der Transmissionskoeffizient für ein beliebiges Potential $V(q)$ explizit berechnen. Dafür existiert eine semiklassische Näherung [113, 114], die auf der Theorie von Wentzel, Kramers und Brillouin basiert [115–117]. Nach dieser Näherung ergeben sich folgende Beziehung für den Transmissionskoeffizienten:

$$\begin{aligned}
\kappa(\epsilon) &= \begin{cases} [1 + \exp(2\theta(\epsilon))]^{-1} & \text{für } -E_0 < \epsilon \leq 0, \\ 1 - \kappa(-\epsilon) & \text{für } 0 < \epsilon \leq E_0, \\ 1 & \text{für } \epsilon > E_0, \end{cases} \\
\theta(\epsilon) &= \frac{1}{\hbar} \int_{q_<}^{q_>} \sqrt{2\mu_{\text{RK}} (V(q) - \epsilon)} dq.
\end{aligned} \tag{3.94}$$

Dabei sind $q_<$ und $q_>$ die klassischen Umkehrpunkte mit $V = \epsilon$. Für $V(q)$ können Daten aus quantenchemischen Rechnungen eingesetzt werden, z.B. die potentielle Energie entlang der intrinsischen Reaktionskoordinate (engl. *intrinsic reaction coor-*

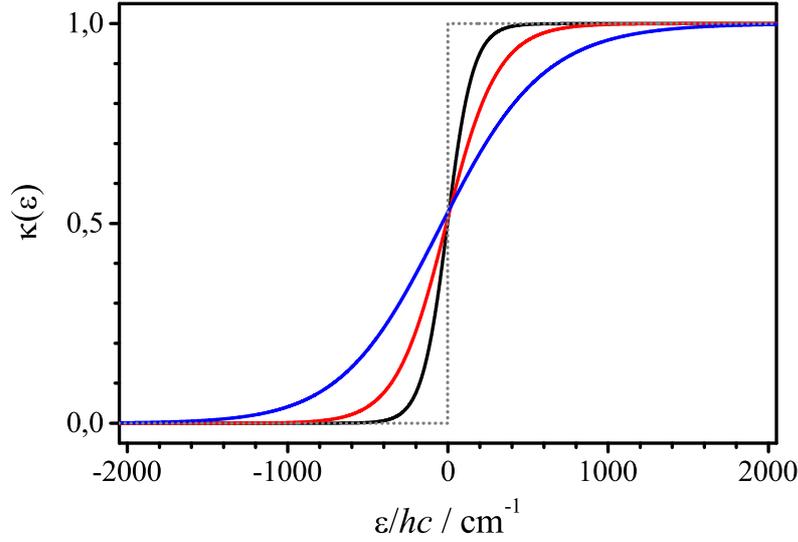


Abbildung 3.16: Transmissionskoeffizient $\kappa(\epsilon)$ aus dem Eckart-Modell mit $V_0/hc = 6000 \text{ cm}^{-1}$ und $V_1/hc = 8000 \text{ cm}^{-1}$. $|\tilde{\nu}_{\text{RK}}| = 500 \text{ cm}^{-1}$ (schwarz), 1000 cm^{-1} (rot), 2000 cm^{-1} (blau). Zum Vergleich: Stufenfunktion gemäß klassischer Mechanik (graue gepunktete Linie).

dinate, IRC) [118], wobei eine Interpolation der diskreten Rohdaten zur Auswertung des Integrals in Gl. (3.94) zweckmäßig ist. Die Kombination aus dem semiklassisch berechneten Transmissionskoeffizienten mit einer IRC-Rechnung wird im weiteren Verlauf der Arbeit als WKB-IRC abgekürzt. Bei der Implementierung der Methode muss beachtet werden, dass IRCs in der Regel in massengewichteten Koordinaten ausgegeben werden, sodass die effektive Masse μ_{RK} in Gl. (3.94) weggelassen werden muss. Der Rechenaufwand zur Gewinnung der quantenchemischen Daten ist bei der WKB-IRC-Methode größer als bei den Modellpotentialen, für die lediglich die imaginäre Wellenzahl des Übergangszustands berechnet werden muss. Der Vorteil des WKB-IRC-Verfahrens ist ein realistischerer Potentialverlauf im Vergleich zu den Modellpotentialen. So weist das Eckart-Potential im Vergleich zu berechneten IRC-Kurven erfahrungsgemäß in größerer Entfernung zum Potentialmaximum einen relativ schmalen Verlauf auf, sodass ein sehr ausgeprägter Tunneleffekt vorhergesagt wird. Es muss stets bedacht werden, dass alle hier beschriebenen Modelle eindimensional sind, sodass selbst mit einem exakten Potential $V(q)$ entlang der Reaktionskoordinate nur eine Näherung für $\kappa(\epsilon)$ resultiert.

Für kanonische Geschwindigkeitskonstanten ist die Tunnel-Korrektur simpler als für mikrokanonische, da die Faltung aus Gl. (3.89) in eine einfache Multiplikation übergeht [34]:

$$\begin{aligned}
 k_{\text{tun}}^{\infty}(T) &= \Gamma(T) k_{\text{TST}}^{\infty}(T), \text{ mit} \\
 \Gamma(T) &= \frac{\exp\left(\frac{E_0}{k_{\text{B}}T}\right)}{k_{\text{B}}T} \int_{-E_0}^{\infty} \kappa(\epsilon) \exp\left(-\frac{\epsilon + E_0}{k_{\text{B}}T}\right) d\epsilon.
 \end{aligned} \tag{3.95}$$

Für den thermischen Tunnelfaktor $\Gamma(T)$ wird häufig die Näherung nach Wigner [119] verwendet. Sie kann abgeleitet werden, indem der Transmissionskoeffizient κ für ein parabolisches Potential (Gl. (3.90)) in Gl. (3.95) eingesetzt wird [120]. Daraus folgt zunächst:

$$\Gamma(T) = \frac{\frac{hc|\tilde{\nu}_{\text{RK}}|}{2k_{\text{B}}T}}{\sin\left(\frac{hc|\tilde{\nu}_{\text{RK}}|}{2k_{\text{B}}T}\right)}. \quad (3.96)$$

Die gebräuchlichere, als Wigner-Formel [119] bekannte Beziehung, wird durch Taylor-Entwicklung der Sinus-Funktion bis zur dritten Ordnung erhalten [121]:

$$\Gamma(T) = 1 + \frac{1}{24} \left(\frac{hc|\tilde{\nu}_{\text{RK}}|}{k_{\text{B}}T} \right)^2. \quad (3.97)$$

Der Vorteil dieser einfachen Näherung ist, dass man den Effekt des Tunnelns auf die Geschwindigkeitskonstante schnell und mit nur einem Parameter, der imaginären Wellenzahl $\tilde{\nu}_{\text{RK}}$, abschätzen kann.

3.4 Quantenchemische Methoden

Der folgende Abschnitt basiert auf einführenden Lehrbüchern der Quantenchemie [51, 122, 123] und soll die Grundideen der einzelnen Methoden darstellen, nicht ihre detaillierte Herleitung. Der Einfachheit halber beziehen sich alle Ausführungen auf geschlossenschalige Moleküle. Für einen tiefergehenden Einblick in die Thematik sind fortgeschrittene Lehrbücher empfehlenswert, z.B. Helgaker *et al.* [124] für wellenfunktions- und Tsuneda [125] für dichtefunktionalbasierte Methoden.

Ziel der Anwendung quantenchemischer Methoden im Kontext der Reaktionskinetik ist die Charakterisierung der $(3N_{\text{At}} - 6)$ -dimensionalen Potentialhyperfläche (PHF) des interessierenden Reaktionssystems. Da eine globale Betrachtung der PHF schon bei relativ kleinen Molekülen unpraktikabel bzw. unmöglich wird, beschränkt man sich meist auf die Lokalisierung und Beschreibung stationäre Punkte, an denen die ersten Ableitungen der potentiellen Energie nach den Kernkoordinaten gleich null sind. Dazu gehören lokale oder globale Minima (stabile Spezies, Intermediate) sowie Sattelpunkte erster Ordnung, die meist in guter Näherung mit Übergangszuständen gleichgesetzt werden können (s. Abschn. 3.3). Wichtig sind die relativen Energien dieser stationären Punkte, ihre geometrische Struktur (Kernkonfiguration) sowie die lokale Krümmung der PHF, aus der die harmonischen Schwingungsfrequenzen mittels Normalkoordinatenanalyse zugänglich sind. Von Interesse sind außerdem oft eindimensionale Pfade auf der PHF mit besonderen Eigenschaften, z.B. der sogenannte IRC-Pfad nach Fukui [118] (engl. *intrinsic reaction coordinate*, intrinsische Reaktionskoordinate). Er dient als Modell für den Reaktionspfad zwischen zwei PHF-Minima über einen Sattelpunkt und ist z.B. für Tunnelkorrekturen von Geschwindigkeitskonstanten interessant (s. Abschnitt 3.3.4).

Grundlage all dieser Überlegungen ist die Gültigkeit der Born-Oppenheimer-Näherung, d.h. die Separierbarkeit der Elektronen- und Kernbewegung und damit auch der entsprechenden Wellenfunktionen. Das quantenmechanische Problem wird dadurch auf die Lösung der elektronischen Schrödingergleichung mit fixierten Kernkoordinaten (\mathbf{R}) reduziert:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E(\mathbf{R})\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (3.98)$$

mit der elektronischen Energie $E(\mathbf{R})$, der Wellenfunktion Ψ in Abhängigkeit von den Elektronenkoordinaten \mathbf{r} , und dem Hamilton-Operator:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 + j_0 \left(-\sum_{i=1}^{N_e} \sum_{L=1}^{N_n} \frac{Z_L}{r_{Li}} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}} \right), \\ j_0 &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}, \end{aligned} \quad (3.99)$$

mit N_e (N_n): Anzahl der Elektronen (Kerne); ∇ : Nabla-Operator; m_e : Masse des Elektrons; e : Elementarladung; ϵ_0 : elektrische Feldkonstante; Z_L : Ordnungszahlen; r_{Li} (bzw. r_{ij}): Kern- (bzw. Elektron-)Elektron-Abstände. Der erste Summand beschreibt die kinetische Energie der Elektronen, der zweite die Coulomb-Anziehung zwischen Elektronen und Kernen und der dritte die Coulomb-Abstoßung zwischen den Elektronen. Die Kern-Kern-Abstoßung ist in dieser Formulierung des elektronischen Hamilton-Operators nicht enthalten und wird nachträglich zu $E(\mathbf{R})$ addiert. Das Ergebnis dieser Addition entspricht dann der potentiellen Energie, welche die PHF definiert. Gl. (3.99) ist für Mehrelektronensysteme nicht analytisch lösbar, daher muss auf Näherungsverfahren zurückgegriffen werden. Eine Auswahl der wichtigsten in dieser Arbeit angewendeten Methoden ist in den folgenden Abschnitten beschrieben.

3.4.1 Hartree-Fock-Theorie

Die Hartree-Fock Self-Consistent Field Methode (HF-SCF oder kurz HF) [126,127] ist eine der fundamentalsten Theorien zur genäherten Lösung der elektronischen Schrödingergleichung. Obwohl heutzutage zur akkuraten Vorhersage von Energien und anderen Eigenschaften meist auf fortgeschrittenere Theorien zurückgegriffen wird, hat die HF-Methode dennoch nichts von ihrer Relevanz verloren. Moderne, sogenannte Post-HF-Methoden setzen den HF-Formalismus als Basis voraus. Im Rahmen der HF-Theorie wird die Wellenfunktion Ψ als sogenannte Slater-Determinante dargestellt:

$$\Psi = \|\varphi_1(1)\varphi_2(2) \dots \varphi_n(N_e)\|. \quad (3.100)$$

Dabei sind die φ_i Spinorbitale, d.h. Produkte von Einelektronen-Ortswellenfunktionen ψ_i (Molekülorbitale, MOs) und einer Spinfunktion α bzw. β . Hier ist $\varphi_j(i)$ (bzw. $\psi_j(i)$) eine Kurzschreibweise für $\varphi_j(\bar{\mathbf{r}}_i)$ ($\psi_j(\mathbf{r}_i)$) mit den Orts-/Spinkoordinaten $\bar{\mathbf{r}}_i$ (bzw. reinen Ortskoordinaten \mathbf{r}_i) des i -ten Elektrons. Dabei muss beachtet werden,

dass Elektronen in der Quantenmechanik *nicht* unterscheidbar sind. Die Formulierung als Determinante anstelle eines einfachen Produkts stellt sicher, dass Ψ antisymmetrisch bezüglich der Vertauschung zweier Elektronen (Fermionen) ist und damit das Pauli-Prinzip befolgt. Dadurch wird in der HF-Theorie auch die sogenannte Austausch-Wechselwirkung korrekt beschrieben, ein rein quantenmechanisches Phänomen, das zum gegenseitigen Ausweichen von Elektronen gleichen Spins führt. Eine wichtige Vereinfachung der HF-Theorie betrifft die Darstellung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung: diese wird für jedes Elektron als Wechselwirkung mit dem *gemittelten* Feld aller anderen Elektronen beschrieben. Dies führt auf die Hartree-Fock-Gleichungen für die Einelektronen-Wellenfunktionen:

$$\hat{f}\psi_m = \varepsilon_m\psi_m, \quad (3.101)$$

mit den Orbitalenergien ε_m und dem Fock-Operator

$$\hat{f} = \hat{h} + \sum_{j=1}^{N_e} (2\hat{J}_j - \hat{K}_j), \quad (3.102)$$

$$\hat{h} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - j_0 \sum_{L=1}^{N_n} \frac{Z_L}{r_L}, \quad (3.103)$$

$$\hat{J}_j(1)\psi_i(1) = j_0 \int \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(1) \psi_j(2) d\tau_2, \quad (3.104)$$

$$\hat{K}_j(1)\psi_i(1) = j_0 \int \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(1) \psi_i(2) d\tau_2. \quad (3.105)$$

\hat{J}_j und \hat{K}_j sind der Coulomb- bzw. Austausch-Operator. Da der Fock-Operator selbst abhängig von den MOs ist, müssen diese zu Beginn sinnvoll geraten werden, z.B. mit semiempirischen Methoden wie der *Extended Hückel Theory* [128]. Anschließend werden die HF-Gleichungen so lange iterativ gelöst, bis die Lösungen selbstkonsistent sind, sich also nicht mehr bezüglich einer vorgegebenen Toleranz ändern.

In der Praxis werden die MOs meist als Linearkombination von Atomorbitalen (engl. *linear combination of atomic orbitals*, LCAO) ausgedrückt. Die Funktionen, aus denen sich die MOs zusammensetzen, werden auch als Basisfunktionen bezeichnet. In Abschnitt 3.4.4 wird diese Thematik detaillierter behandelt. Die MOs lassen sich schreiben als:

$$\psi_m = \sum_{k=1}^{N_{\text{bas}}} c_{km} \chi_k, \quad (3.106)$$

wobei χ_k die Basisfunktionen (insgesamt N_{bas}) und c_{km} die zu Beginn unbekanntenen Orbitalkoeffizienten sind. Wird Gl. (3.106) in (3.101) eingesetzt, ergeben sich die sogenannten Roothaan-Hall-Gleichungen, die in folgender Matrix-Notation zusammengefasst werden können:

$$\mathbf{F}\mathbf{c} = \mathbf{S}\mathbf{c}\boldsymbol{\varepsilon}, \quad (3.107)$$

wobei $\boldsymbol{\varepsilon}$ eine Diagonalmatrix mit den Orbitalenergien ε_m ist, \mathbf{c} eine Matrix mit den Koeffizienten c_{km} , \mathbf{S} die sogenannte Überlappungsmatrix mit den Elementen $S_{ij} = \int \chi_i^*(1)\chi_j(1)d\tau_1 = \langle \chi_i | \chi_j \rangle$ (Dirac-Notation) und \mathbf{F} die Fock-Matrix mit den Elementen $F_{ij} = \int \chi_i^*(1)\hat{f}\chi_j(1)d\tau_1 = \langle \chi_i | \hat{f} | \chi_j \rangle$. Da \mathbf{F} aufgrund von \hat{f} abhängig von den MOs und damit von \mathbf{c} ist, werden die Roothaan-Hall-Gleichungen wie die HF-Gleichungen iterativ gelöst.

Da eine Slater-Determinante (Gl. (3.100)) die tatsächliche Wellenfunktion nicht exakt beschreibt, ist auch die mit der HF-Methode berechnete Energie nicht exakt, selbst wenn für die MOs ein unendlicher Basissatz gewählt wird. Eine Lösung besteht darin, als Ansatz für die Wellenfunktion eine Linearkombination mehrerer Slater-Determinanten zu wählen. Diese Determinanten unterscheiden sich untereinander in der Besetzung der MOs durch Elektronen. Wird im Vergleich zur HF-Determinante ein besetztes Spinorbital mit einem virtuellen (also unbesetzten) vertauscht, spricht man von einer einfach angeregten Determinante (engl. *singly excited*, S), entsprechend können auch höher angeregte Determinanten (D, T, Q, ...) gebildet werden. Eine exakte nichtrelativistische Wellenfunktion – für einen gegebenen Basissatz und im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung – kann konstruiert werden, indem alle mit der Symmetrie des elektronischen Zustands kompatiblen Determinanten linear kombiniert werden. Dieses Verfahren wird als vollständige Konfigurationswechselwirkung (engl. *full configuration interaction*, Full CI) bezeichnet. Die Differenz zwischen der Full-CI- und der HF-Energie wird Korrelationsenergie genannt, da hier im Gegensatz zu HF die Effekte der korrelierten Elektronenbewegung berücksichtigt sind. Full CI ist für die meisten Moleküle in der Praxis aufgrund des enormen Rechenaufwands nicht anwendbar. Durch eine geschickte Beschränkung der Anzahl an angeregten Determinanten lassen sich dennoch gute Ergebnisse mit vertretbarem Aufwand erreichen, z.B. mit der im folgenden Abschnitt beschriebenen Coupled-Cluster-Theorie.

3.4.2 Coupled-Cluster-Methode

In der Coupled-Cluster-Methode (CC) [129] wird, basierend auf einer HF-Referenz-Wellenfunktion Ψ_0 , folgender Ansatz für die CC-Wellenfunktion gewählt:

$$\Psi_{\text{CC}} = \exp(\hat{\mathbf{T}}) \Psi_0, \quad (3.108)$$

mit der Reihenentwicklung

$$\exp(\hat{\mathbf{T}}) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \hat{\mathbf{T}}^k \quad (3.109)$$

und dem Cluster-Operator

$$\hat{\mathbf{T}} = \hat{\mathbf{T}}_1 + \hat{\mathbf{T}}_2 + \dots + \hat{\mathbf{T}}_N. \quad (3.110)$$

Dabei generiert der Operator \hat{T}_i alle i -fach angeregten Slater-Determinanten aus der HF-Referenz, z.B. für \hat{T}_1 :

$$\hat{T}_1 \Psi_0 = \sum_{a,p} t_a^p \Psi_a^p, \quad (3.111)$$

wobei die Notation Ψ_a^p die Anregung eines Elektrons aus dem a -ten besetzten ins p -te virtuelle Orbital impliziert. Die zugehörigen Koeffizienten t_a^p werden als CC-Amplituden bezeichnet. Die CC-Energie wird erhalten, indem Ψ_{CC} in die elektronische Schrödingergleichung eingesetzt wird, mit Ψ_0^* multipliziert und danach über alle Koordinaten integriert wird:

$$E_{CC} = \langle \Psi_0 | \hat{H} \exp(\hat{T}) | \Psi_0 \rangle. \quad (3.112)$$

Es ist zu beachten, dass zur Auswertung dieses Terms die zunächst unbekanntes CC-Amplituden benötigt werden. Analog zu Gl. (3.112) können weitere Beziehungen hergeleitet werden, wenn die Schrödingergleichung anstatt mit Ψ_0^* mit einer einfach, zweifach, ... angeregten Determinante (Ψ_a^{p*} , Ψ_{ab}^{pq*} , etc.) multipliziert und anschließend integriert wird. E_{CC} kann dann eliminiert werden, sodass ein gekoppeltes nichtlineares Gleichungssystem mit den Amplituden als Unbekannten resultiert. Wird die Summe in Gl. (3.110) nach einem bestimmten Glied abgebrochen, erhält man die in der Praxis relevanten beschränkten CC-Methoden (engl. *truncated CC*), z.B. CCSD (*singles, doubles*) für $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$ etc. In diesem Fall erhält man ein Gleichungssystem mit höchstens quartischen Termen (z.B. $[t_a^p]^4$), das numerisch mit iterativen Methoden gelöst werden kann. Die Amplituden können wiederum in Gl. (3.112) eingesetzt werden, um E_{CC} zu bestimmen.

Ein wichtiger Aspekt der CC-Theorie besteht darin, dass trotz Abbruch des Cluster-Operators, z.B. nach \hat{T}_2 , auch höher angeregte Determinanten in die Bestimmungsgleichungen für die Amplituden eingehen, da:

$$\exp(\hat{T}_1 + \hat{T}_2) = \hat{1} + \hat{T}_1 + \left(\hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2\right) + \left(\hat{T}_2\hat{T}_1 + \frac{1}{6}\hat{T}_1^3\right) + \dots \quad (3.113)$$

\hat{T}_1^3 beispielsweise erzeugt „unzusammenhängende“ Dreifachanregungen (engl. *disconnected triples*), im Gegensatz zu den zusammenhängenden Dreifachanregungen, die von \hat{T}_3 generiert werden. Eine wichtige Konsequenz daraus ist die Größenextensivität der CC-Theorie, die sich für die Praxis folgendermaßen definieren lässt: die Energie eines Systems AB, bei dem die Subsysteme A und B unendlich weit voneinander entfernt sind (so weit, dass ihre Wechselwirkung vernachlässigbar ist), muss gleich der Summe der separat berechneten Energien von A und B sein. Diese Eigenschaft ist wichtig z.B. zur Vorhersage von Bindungsdissoziationsenergien.

Die Genauigkeit der CCSD-Methode kann systematisch durch Erweiterung des Cluster-Operators (CCSDT, CCSDTQ, ...) verbessert werden, allerdings ist der Rechenaufwand dann für viele Moleküle zu hoch. Eine Alternative ist die Korrektur von E_{CC} mit Hilfe der Störungstheorie. So wird beispielsweise bei der CCSD(T)-Methode der Beitrag von zusammenhängenden Dreifachanregungen mit Hilfe der Störungstheorie

vierter (und für einige Terme fünfter) Ordnung berechnet und zur CCSD-Energie addiert. Für Details sei auf weiterführende Literatur verwiesen [130].

3.4.3 Dichtefunktionaltheorie

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) bietet einen zu den wellenfunktionsbasierten Methoden komplementären Ansatz. Statt einer $3N_e$ -dimensionalen Wellenfunktion wird die dreidimensionale Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ betrachtet. Hohenberg und Kohn [131] stellten zwei für die DFT fundamentale Theoreme auf:

Existenz-Theorem Die Energie und die elektronischen Eigenschaften des Grundzustands sind eindeutig durch die Elektronendichte bestimmt. Die Energie kann daher als Funktional der Dichte $E[\rho]$ ausgedrückt werden.

Variations-Theorem Für eine beliebige Test-Dichtefunktion $\rho'(\mathbf{r})$ ist das Funktional $E[\rho']$ größer oder gleich der tatsächlichen Grundzustandsenergie.

Gängige DFT-Implementierungen basieren auf dem Kohn-Sham-Formalismus (KS) [132]. Das Energiefunktional wird demnach in Einzelbeiträge aufgeteilt:

$$E_{\text{KS}}[\rho] = T_{\text{S}}[\rho] + E_{\text{Ne}}[\rho] + J[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho], \quad (3.114)$$

wobei $T_{\text{S}}[\rho]$ die kinetische Energie eines hypothetischen Systems aus nicht wechselwirkenden Elektronen bezeichnet, $E_{\text{Ne}}[\rho]$ die Kern-Elektron-Anziehung, $J[\rho]$ die Coulomb-Abstoßung zwischen den Elektronen und $E_{\text{xc}}[\rho]$ die sogenannte Austausch-Korrelations-Energie. Letztere enthält alle nichtklassischen Beiträge der Elektron-Elektron-Wechselwirkung sowie die Differenz zwischen der tatsächlichen kinetischen Energie der Elektronen $T[\rho]$ und der genäherten Energie $T_{\text{S}}[\rho]$. Als Hilfskonstrukt werden in der KS-DFT Molekülorbitale, die sogenannten KS-Orbitale, eingeführt. Sie dienen dazu, die Elektronendichte ρ zu bestimmen sowie die genäherte kinetische Energie der Elektronen $T_{\text{S}}[\rho]$ zu berechnen. Analog zu den Hartree-Fock-Gleichungen werden die Kohn-Sham-Gleichungen erhalten, die mit Hilfe der LCAO-Methode in die Kohn-Sham-Roothaan-Gleichungen transformiert werden können. Allerdings unterscheidet sich der Fock-Operator der KS-DFT strukturell von dem in Gl. (3.102) definierten Fock-Operator der HF-Theorie. Insbesondere werden die Austausch-Operatoren \hat{K}_j durch das Austausch-Korrelations-Potential

$$V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (3.115)$$

ersetzt. Entscheidend für die Güte der DFT-Methode ist die Näherung, die zur Berechnung des Austausch-Korrelations-Funktional verwendet wird. Bei LDA-Funktionalen (engl. *local density approximation*, Näherung lokaler Dichte) geht nur die Elektronendichte selbst in die Berechnung ein. Bei GGA-Funktionalen (engl. *generalized gradient approximation*, verallgemeinerte Gradienten-Näherung) wird zusätzlich der Dichtegradient $\nabla\rho$ herangezogen. Die logische Weiterentwicklung sind meta-GGA-Funktionale,

die zusätzlich die zweite Ableitung der Dichte $\Delta\rho$ oder alternativ die Dichte der kinetischen Energie berücksichtigen. Mit Hybrid- und Doppelhybridfunktionalen wird dagegen versucht, die Stärken der (Post-)HF-Theorie und der DFT zu kombinieren.

In praktisch allen Fällen wird E_{xc} in die separat behandelten Austausch- und Korrelationsbeiträge E_x und E_c aufgeteilt. Im Rahmen der LDA wurde für E_x ein Ausdruck von Dirac gefunden, der für ein homogenes Elektronengas exakt ist [133]:

$$E_x^{\text{LDA}}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} j_0 \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}. \quad (3.116)$$

Für den LDA-Korrelationsbeitrag existiert keine analytische Lösung, jedoch gibt es exakte Ausdrücke für die Grenzfälle sehr hoher [134] und sehr niedriger Elektronendichten [135] sowie im Rahmen der RPA [136] (engl. *random phase approximation*, Näherung zufälliger Phase). Das VWN-LDA-Korrelationsfunktional nach Vosko, Wilk und Nusair [137] wurde so konzipiert, dass der RPA-Ausdruck durch Interpolation in die beiden Grenzwerte übergeht. Der resultierende Ausdruck ist relativ kompliziert und enthält 12 angepasste Parameter. Ein wesentliches Problem der LDA-DFT ist die systematische Tendenz, chemische Bindungen als zu stark zu beschreiben (sogenanntes *Overbinding*), sodass eine zuverlässige Vorhersage thermochemischer Parameter nicht möglich ist [138].

Eine deutliche Verbesserung lässt sich erzielen, indem die Dichte nicht als lokal gleichförmiges Elektronengas beschrieben wird wie bei der LDA, sondern zusätzlich der Dichtegradient berücksichtigt wird (GGA). Für die GGA-Austauschenergie wurden verschiedene Näherungen vorgeschlagen, die sich in der Regel wie folgt darstellen lassen:

$$\begin{aligned} E_x^{\text{GGA}}[\rho] &= -j_0 \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) K(x) \, d\mathbf{r}, \\ x &= \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}}. \end{aligned} \quad (3.117)$$

So ist beispielsweise das B88-Austauschfunktional von Becke [139] folgendermaßen definiert:

$$K^{\text{B88}}(x) = K_{\text{LDA}} + \Delta K_{\text{B88}}(x) = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} + \frac{\beta x^2}{1 + 6\beta x \sinh^{-1} x}. \quad (3.118)$$

Weitere wichtige Vertreter der GGA-Austauschfunktionale sind PW91 von Perdew und Wang [140,141] sowie PBE von Perdew, Burke und Ernzerhof [142]. Beide wurden in Kombination mit entsprechenden GGA-Korrelationsfunktionalen entwickelt. Diese sind so konzipiert, dass sie sowohl fundamentale physikalische Eigenschaften der Elektronenkorrelation beschreiben, als auch experimentelle Daten angemessen reproduzieren. Ein weiteres, häufig verwendetes GGA-Korrelationsfunktional ist LYP von Lee, Yang und Parr [143]. Vor allem in Kombination mit dem B88-Austauschfunktional (BLYP) hat dieses Funktional zur Akzeptanz der DFT in der Quantenchemie beigetragen.

gen, da mit relativ geringem Rechenaufwand eine annehmbare Genauigkeit erreicht werden konnte (siehe z.B. [144]).

In Hybridfunktionalen wird E_x durch eine Linearkombination der HF- und der GGA-Austauschenergie dargestellt. Das am häufigsten verwendete Hybridfunktional ist B3LYP von Becke [145]. Es ist wie folgt definiert:

$$E_{xc}^{\text{B3LYP}} = E_x^{\text{LDA}} + a_1 (E_x^{\text{HF}} - E_x^{\text{LDA}}) + a_2 \Delta E_x^{\text{B88}} + E_c^{\text{VWN-LDA}} + a_3 (E_c^{\text{LYP}} - E_c^{\text{VWN-LDA}}), \quad (3.119)$$

mit den durch Anpassung an experimentelle Daten gewonnenen semiempirischen Parametern $a_1 = 0,2$, $a_2 = 0,72$ und $a_3 = 0,81$. Hybridfunktionale wie B3LYP schneiden beim Vergleich mit experimentellen Daten oft besser ab als GGA-Funktionale, besonders bei kleinen und mittelgroßen Molekülen. Dies kann durch die Kompensation der Unzulänglichkeiten des LDA-Austauschfunktionals durch Beimischen des HF-Austauschterms erklärt werden. Eine Weiterentwicklung stellen die Doppelhybridfunktionale dar, bei denen E_{xc}^{GGA} sowohl mit E_x^{HF} als auch mit E_c^{MP2} , also der Korrelationsenergie der Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung [146], gemischt wird. Der Vorteil ist die höhere Genauigkeit, die allerdings nur mit relativ großen Basissätzen erreicht werden kann (mindestens triple- ζ , siehe nächsten Abschnitt zur Beschreibung von Basissätzen) [144], zudem ist der Rechenaufwand deutlich höher als mit Hybridfunktionalen.

Die Genauigkeit von verschiedenen Dichtefunktionalen war in den letzten Jahren der Gegenstand zahlreicher Vergleichsstudien, z.B. von Goerigk und Grimme [144] oder Sousa *et al.* [147]. Die meisten Funktionale eignen sich sehr gut, um Molekülstrukturen und Schwingungsfrequenzen vorherzusagen. Größere Differenzen, vor allem zwischen unterschiedlichen Funktional-*Typen*, werden deutlich, wenn thermochemische Größen wie Atomisierungsenergien, Reaktionsenthalpien oder Schwellenenergien verglichen werden. Die mittlere Abweichung vom Referenzwert (Experiment oder hochgenaue Post-HF-Rechnung) nimmt dabei in der Regel in folgender Reihenfolge ab:

$$\text{LDA} \gg \text{GGA} \gtrsim \text{meta-GGA} > \text{Hybrid} > \text{Doppelhybrid}.$$

Für Hybridfunktionale ergeben sich je nach Testszenario mittlere Abweichungen im Bereich von ca. 3-5 kcal mol⁻¹ (13-21 kJ mol⁻¹). Für reaktionskinetische Anwendungen sind solche Fehler zu groß, da Geschwindigkeitskonstanten exponentiell von der Schwellenenergie abhängig sind und daher Abweichungen von zwei bis drei Größenordnungen resultieren. Daher wird die DFT in kinetischen Studien häufig als Hilfsmittel eingesetzt, um Minima und Sattelpunkte auf der PHF zu lokalisieren und Schwingungsfrequenzen zu berechnen. Die Energien dieser stationären Punkte können dann mit aufwendigeren Einzelpunkt-Rechnungen, z.B. auf CCSD(T)-Niveau, verfeinert werden.

3.4.4 Basissätze und Konvergenzverhalten

Wie in Abschnitt 3.4.1 beschrieben, wird zur Darstellung von Molekülorbitalen ein geeigneter Satz von Basisfunktionen (Basissatz oder kurz Basis) benötigt. Zusammen mit der Methodik (HF, CCSD(T), DFT, ...) definiert die gewählte Basis das Theorieniveau der Rechnung. Für jede *ab-initio*-Methode gibt es einen Energie-Grenzwert, der mit einer unendlich großen Basis erreicht wird, das sogenannte Basissatzlimit. Ein optimaler Basissatz liefert Ergebnisse nahe des Basissatzlimits mit einer möglichst geringen Anzahl an Funktionen. Eine allgemeine Übersicht zur Thematik wurde von Feller und Davidson zusammengestellt [148]. In den meisten Fällen kommen Basissätze mit Gauß-artigen Orbitalen (engl. *Gaussian type orbitals*, GTOs) zum Einsatz [149], die in kartesischen Koordinaten folgende Form besitzen:

$$\chi_{\zeta,l_x,l_y,l_z}(x,y,z) = N x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} \exp(-\zeta r^2), \quad (3.120)$$

mit $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$, dem Normierungsfaktor N und dem Parameter ζ , der ein Maß für die räumliche Ausdehnung darstellt. Die Summe $l_x + l_y + l_z$ bestimmt dabei die Art des Orbitals (0: s, 1: p, 2: d, usw.). GTOs haben den Nachteil, dass das Verhalten der Elektronendichte in Kernnähe nicht sehr gut wiedergegeben wird, und dass sie bei großem Kernabstand zu schnell gegen null tendieren. Dafür können die Integrale, die in quantenchemischen Methoden benötigt werden, mit GTOs sehr effizient ausgewertet werden. Durch die Verwendung einer großen Anzahl von GTOs lassen sich so die zuvor beschriebenen Defizite kompensieren.

Gängig sind sogenannte kontrahierte Basissätze, bei denen mehrere primitive GTOs (PGTOs) durch Linearkombination jeweils zu einem kontrahierten GTO (KGTO) zusammengefasst werden. Die Koeffizienten und ζ -Parameter der PGTOs werden dabei durch Optimierung nach dem Variationsprinzip erhalten, und sind dann in der späteren Anwendung fixiert. Die KGTOs, deren Koeffizienten in der eigentlichen Rechnung variabel sind, können somit als die eigentlichen Basisfunktionen angesehen werden. Ein wichtiges Kriterium für die Klassifikation von Basissätzen ist die Anzahl von KGTOs, die pro Orbitaltyp in der Basis vorhanden sind. Bei Doppel-Zeta-Basissätzen (engl. *double zeta*, DZ, abgeleitet vom griechischen Buchstaben ζ , siehe Gl. (3.120)) werden z.B. für Elemente der zweiten Periode jeweils zwei KGTOs zur Darstellung der 1s-, 2s- und 2p- Orbitale verwendet. Je größer die Zahl der Basisfunktionen, desto höher die erreichbare Genauigkeit und der Rechenaufwand. Da für übliche chemische Probleme hauptsächlich die Elektronen der Valenzschale relevant sind, wurden sogenannte *Split-Valence*-Basissätze entwickelt, die nur für Valenzorbitale mehrere Basisfunktionen pro Orbitaltyp nutzen. Erhebliche Popularität haben die von Pople und Mitarbeitern entwickelten Split-Valence-Basissätze 6-31G [150] und 6-311G [151] sowie ihre Varianten erlangt. Die Qualität von Basissätzen kann durch Hinzufügen von Orbitalen höherer Bahndrehimpulsquantenzahlen, die im Grundzustand des Atoms unbesetzt sind, verbessert werden, also z.B. p-Orbitale für Wasserstoff oder d-Orbitale für Kohlenstoff. Diese sogenannten Polarisationsfunktionen können die Verzerrung

der Elektronenwolke eines Atoms durch chemische Bindungen wiedergeben und sind insbesondere für korrelierte Methoden wie CCSD(T) wichtig.

Besonders gut geeignet für eine genaue Berechnung der Korrelationsenergie sind die cc-pVXZ-Basissätze ($X = D(2), T(3), Q(4), \dots$) von Dunning und Mitarbeitern [152,153]. Die Abkürzung steht für *correlation-consistent polarized valence double (triple, quadruple ...) zeta*, also eine korrelationskonsistente Basis mit Polarisationsfunktionen und zwei (drei, vier, ...) Basisfunktionen pro Valenzorbital. Der Vorteil dieser Basissätze ist ihr hierarchischer Aufbau, der dafür sorgt, dass sich die Energie mit steigendem X monoton und systematisch dem Basissatzlimit annähert. Dieses Verhalten lässt sich ausnutzen, um das Basissatzlimit (z.B. für CCSD(T)) aus mehreren Rechnungen mit unterschiedlichem X zu extrapolieren. Dabei ist eine Aufteilung der Gesamtenergie $E_{\text{CCSD(T)}}$ in einen HF-Beitrag E_{HF} und einen Korrelationsterm $E_{\text{corr}} = E_{\text{CCSD(T)}} - E_{\text{HF}}$ zweckmäßig, da diese sich in ihren Konvergenzeigenschaften unterscheiden. Die Annäherung von E_{HF} ans Basissatzlimit lässt sich nach Feller [154] durch eine Exponentialfunktion darstellen:

$$E_{\text{HF}}(X) = E_{\text{HF}}^{\infty} + a \cdot \exp(-bX). \quad (3.121)$$

Die Konvergenz der Korrelationsenergie wird nach Helgaker *et al.* [155] dagegen besser durch eine rationale Funktion wiedergegeben:

$$E_{\text{corr}}(X) = E_{\text{corr}}^{\infty} + a'X^{-3}. \quad (3.122)$$

Die extrapolierte CCSD(T)-Energie am Basissatzlimit ergibt sich dann als Summe der separat extrapolierten Beiträge, $E_{\text{CCSD(T)}}^{\infty} = E_{\text{HF}}^{\infty} + E_{\text{corr}}^{\infty}$. Zur Bestimmung von E_{HF}^{∞} werden drei Datenpaare $[X, E_{\text{HF}}(X)]$ benötigt, für $E_{\text{corr}}(X)$ nur zwei, wobei die Genauigkeit der Extrapolation mit steigendem X zunimmt. Es ist daher sinnvoll, die beiden Coupled-Cluster-Rechnungen mit den größten Basissätzen durchzuführen, die im gegebenen Molekül praktikabel sind. Dadurch sind gleichzeitig auch die HF-Energien für diese beiden Basissätzen bekannt. Die dritte HF-Energie kann dann mit der nächstgrößeren Basis berechnet werden, da eine HF-Rechnung viel weniger aufwendig ist als eine CCSD(T)-Rechnung mit derselben Basis. Stets zu beachten ist, dass solche Extrapolationsmethoden lediglich einen Schätzwert des Basissatzlimits für eine bestimmte Methode ergeben, also nicht die intrinsischen Defizite der Methode beheben können.

4 Die Reaktion $\text{HNO}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

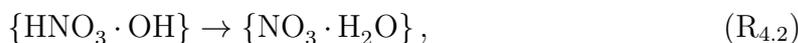
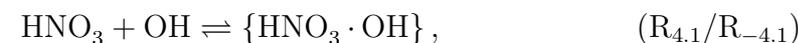
4.1 Einleitung

Salpetersäure (HNO_3) spielt in der Atmosphäre eine wichtige Rolle als Stickstoff-Reservoir-Substanz [2], die durch verschiedene Bildungs- und Abbaukanäle das Konzentrationsverhältnis zwischen NO_x und NO_y ($= \text{NO}_x + \text{NO}_z$) maßgeblich beeinflusst. Dabei steht NO_x für die Summe aus Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO_2), wohingegen NO_z die restlichen oxygenierten Stickstoffverbindungen – Salpetersäure, Salpetrige Säure, Stickstofftrioxid, Distickstoffpentoxid usw. – bezeichnet. NO_y umfasst NO_x und NO_z und wird auch als Summe der reaktiven Stickstoffverbindungen (engl. *total reactive nitrogen*) bezeichnet. HNO_3 ist ein wichtiges Produkt des sogenannten photochemischen Smogs, der durch den oxidativen Abbau organischer Substanzen in Anwesenheit hoher NO_x -Konzentrationen entsteht [2]. Da Salpetersäure gut wasserlöslich ist, kann sie durch Adsorption/Absorption an/in Flüssigpartikeln, aber auch durch Trockenabscheidung z.B. an Pflanzenoberflächen, aus der Atmosphäre entfernt werden. Diese Prozesse werden häufig mit dem Überbegriff des „sauren Regens“ beschrieben. Aufgrund der relativ langen Lebensdauer bezüglich (photo-)chemischer Zersetzung kann HNO_3 auf diese Weise als signifikante Senke für atmosphärische Stickstoffverbindungen fungieren [156]. In Bezug auf das Verhältnis $[\text{NO}_x]/[\text{NO}_y]$ treten häufig Diskrepanzen zwischen Messdaten und herkömmlichen atmosphärenchemischen Modellen auf, vor allem im Bereich der oberen Troposphäre [157, 158]. Daher ist es nötig, die Geschwindigkeitskonstanten der relevanten HNO_3 -Abbau- und Bildungsreaktionen über einen großen Temperatur- und Druckbereich möglichst genau zu kennen. Ein wichtiger Abbaukanal ist die Titelreaktion dieses Kapitels:

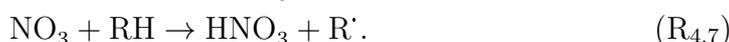
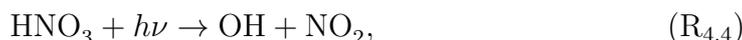


Als Folgereaktion kann das Nitratradikal (NO_3) zu NO_2 ($+O(^3\text{P})$) oder NO ($+O_2$) photolysiert werden und damit NO_x regenerieren. Experimentelle [159–161] und theoretische Arbeiten [162–164] haben gezeigt, dass $\text{R}_{4.0}$ über einen komplexbildenden

Mechanismus verläuft, der die Druck- und Temperaturabhängigkeit der beobachteten Geschwindigkeitskonstante bestimmt:



Häufig wird ein zusätzlicher direkter, druckunabhängiger Abstraktionskanal diskutiert [165], auf diese Thematik wird später noch näher eingegangen. Folgende weitere Elementarreaktionen beeinflussen das Verhältnis $[\text{NO}_x]/[\text{NO}_y]$ maßgeblich:



Dabei ist die Photolyse ($\text{R}_{4.4}$) als Senke für Salpetersäure ungefähr von gleicher Bedeutung wie die Reaktion mit dem OH-Radikal ($\text{R}_{4.0}$); der wichtigste HNO_3 -Bildungskanal ist die Reaktion von NO_2 mit OH ($\text{R}_{4.5}$) [2].

Die Reaktion des Hydroxylradikals mit Salpetersäure ($\text{R}_{4.0}$) ist nicht nur wegen ihrer atmosphärenchemischen Relevanz interessant, sondern auch, weil HNO_3 häufig als photolytischer Vorläufer für das OH-Radikal in kinetischen Laboruntersuchungen von Reaktionen des Typs $\text{OH} + \text{Substrat}$ verwendet wird (siehe $\text{R}_{4.4}$). Die konkurrierende Reaktion $\text{HNO}_3 + \text{OH}$ ist in diesen Experimenten eine potentielle Fehlerquelle, sodass eine genaue Kenntnis ihrer Kinetik notwendig ist, um den störenden Einfluss durch die Wahl geeigneter Bedingungen zu minimieren. Des Weiteren ist $\text{R}_{4.0}$ aufgrund der komplexen Temperatur- und Druckabhängigkeit auch aus theoretischer Sicht interessant.

Die ersten Experimente wurden bereits in den 1960er und 1970er Jahren durchgeführt [166–168], eine Zusammenstellung der zahlreichen darauffolgenden Studien ist in einem Übersichtsartikel von Atkinson *et al.* [169] gegeben. Die Druckabhängigkeit von $k_{4.0}$ wurde als erstes von Margitan und Watson [160] sowie Stachnik *et al.* [170] belegt. Eine der aktuellsten und detailliertesten Untersuchungen von $\text{R}_{4.0}$ wurde von Brown *et al.* [171] durchgeführt und umfasst die Badgase He, SF_6 , N_2 , O_2 , einen Temperaturbereich von $T = 200 \dots 375 \text{ K}$ und einen Druckbereich von $P = 27 \dots 670 \text{ mbar}$. Insbesondere konnte auch erstmals die starke Druckabhängigkeit bei niedrigen Temperaturen belegt werden.

Neben Experimenten existieren auch einige theoretische Studien, darunter die frühen Arbeiten von Marinelli und Johnston [172] und Lamb *et al.* [165], die nicht auf quantenchemischen Rechnungen, sondern auf Modellannahmen bezüglich der Struktur des Übergangszustands basieren. Aus diesem Grund ist ihre Vorhersagefähigkeit eher qualitativer Natur; die Druckabhängigkeit wurde in Ref. [172] z.B. noch gar nicht berücksichtigt und war zu jener Zeit auch noch nicht experimentell verifiziert.

Die erste quantenchemische Studie zu $\{\text{HNO}_3 \cdot \text{OH}\}$ -Komplexen wurde von Aloisio und Francisco [162] veröffentlicht, die vor allem die Komplexstabilität sowie spektroskopische Parameter untersuchten. In der Infrarotabsorptionsstudie von O'Donnell *et al.* [161] konnte $\{\text{HNO}_3 \cdot \text{OH}\}$ detektiert werden. Unterstützende Coupled-Cluster-Rechnungen halfen dabei, die experimentellen Schwingungswellenzahlen zuzuordnen und die Komplexbindungsenergie abzuschätzen. In der quantenchemischen und reaktionskinetischen Arbeit von Xia und Lin [163] wurde die Potentialhyperfläche (PHF) der Reaktion mit der G2M-Methode [173] untersucht. Temperatur- und druckabhängige Geschwindigkeitskonstanten wurden mit Hilfe von Mastergleichungen berechnet. Eine neuere Studie von Gonzalez und Anglada [164] befasste sich mit dem Mechanismus von $\text{R}_{4,0}$ in Ab- und Anwesenheit von Wasser. Zur Energieberechnung diente CCSD(T)/aug-cc-pVTZ, basierend auf DFT-optimierten Strukturen. Bezüglich der Anzahl, Symmetrie, Struktur und Energie der präreaktiven Komplexe und Übergangszustände gibt es einige Unterschiede zu Ref. [163] (siehe auch Abschn. 4.2). Die kinetischen Rechnungen zur Druck- und Temperaturabhängigkeit in Ref. [164] sind nicht vollständig dokumentiert; offenbar basieren sie auf einem RRKM-Modell mit der Näherung starker Stöße, sodass der in der Regel wichtige Einfluss schwacher Stöße vernachlässigt wurde.

In der Publikation von Gonzalez und Anglada [164] wurde auch der Einfluss von gasförmigem Wasser auf die Kinetik von $\text{R}_{4,0}$ untersucht, wobei die Autoren zu dem Schluss kamen, dass entsprechende Wasser-Komplexe in diesem Fall keine katalytische Wirkung ausüben. Damit unterstützten sie den experimentellen Befund von Carl *et al.* [174], die keinen messbaren Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die Geschwindigkeitskonstante $k_{4,0}$ fanden. Auch die Produktausbeute von Reaktion $\text{R}_{4,0}$ wurde in verschiedenen Studien untersucht [175–177], wobei jeweils NO_3 -Ausbeuten nahe 100% gefunden wurden. Es gibt also keinen Hinweis auf die Signifikanz von Konkurrenzkanälen wie z.B. $\text{HNO}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$. Der kinetische Isotopenefekt war Gegenstand der Untersuchungen von Singleton und Mitarbeitern [178, 179] ($\text{DNO}_3 + \text{OD}$) sowie Brown *et al.* [175] ($\text{DNO}_3 + \text{OD}$, $\text{HNO}_3 + \text{OD}$, $\text{DNO}_3 + \text{OH}$). Beide Studien zeigten einen stark ausgeprägten Isotopeneffekt (v.a. bei Substitution $\text{HNO}_3 \Rightarrow \text{DNO}_3$). Die Unterschiede zwischen den Experimenten bezüglich der Temperatur- und Druckabhängigkeit werden in Abschn. 4.3 und 4.4.3 diskutiert.

In einer kürzlich durchgeführten Studie von Crowley und Mitarbeitern [180] vom Max-Planck-Institut für Chemie (Mainz) wurde $k_{4,0}$ erneut über einen großen Temperatur- ($T = 208 \dots 318 \text{ K}$) und Druckbereich ($P = 24 \dots 928 \text{ mbar}$, Badgas N_2) gemessen. Eines der Hauptziele war es, verlässliche Daten in dem für atmosphärischenchemische Modelle wichtigen Niedertemperaturbereich zu erhalten und die Daten der Studie von Brown *et al.* [171] zu verifizieren. Als Messverfahren wurde die gepulste Laserphotolyse von HNO_3 ($\lambda_{\text{phot}} = 248 \text{ nm}$), in Kombination mit laserinduzierter Fluoreszenz der OH-Radikale (Anregung mit $\lambda_{\text{exc}} = 282 \text{ nm}$, Fluoreszenzdetektion bei $\lambda_{\text{fl}} = (309 \pm 5) \text{ nm}$), verwendet (engl. *pulsed laser photolysis-laser-induced fluorescence*, PLP-LIF). Dabei wurde unter Bedingungen pseudo-erster Ordnung gemessen ($[\text{HNO}_3]/[\text{OH}] > 10^4$), sodass die Geschwindigkeitskonstante der bimolekularen Reaktion bei Kenntnis von $[\text{HNO}_3]$ aus dem monoexponentiellen Abfall des OH-LIF-

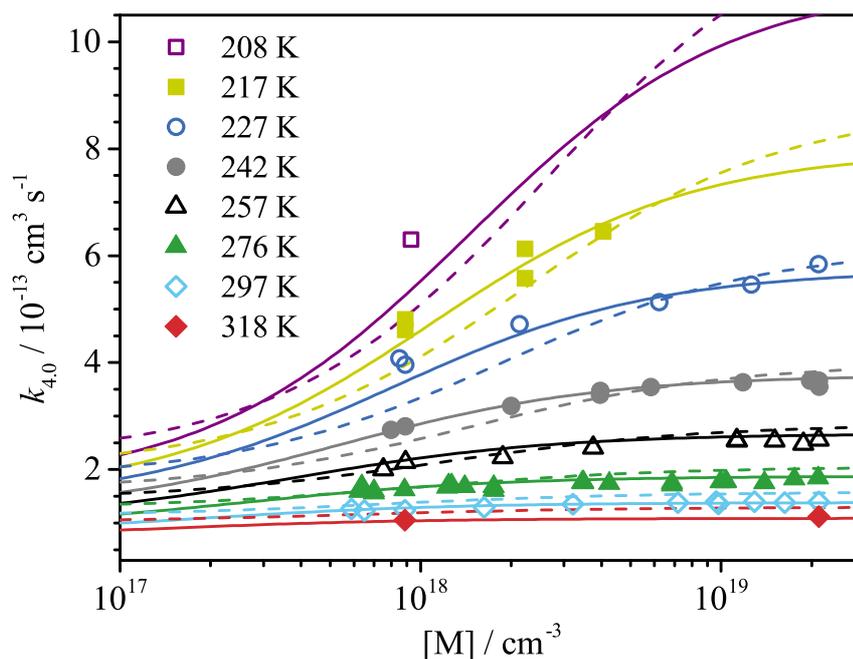


Abbildung 4.1: Experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstanten $k_{4,0}$ von Dulitz *et al.* [180] (Symbole). Durchgezogene Linien: Parametrisierung nach Gl. (4.1), gestrichelte Linien: analoge Parametrisierung der experimentellen Daten von Brown *et al.* [171] mit N_2 als Badgas (siehe dort für numerische Werte).

Signals ermittelt werden konnte. Ein besonderes Augenmerk galt der genauen Quantifizierung der Konzentrationen von Salpetersäure und der Verunreinigung NO_2 mittels Absorptionsspektroskopie im UV und sichtbaren Bereich, um die Verlässlichkeit der Messungen zu optimieren. Die $[\text{NO}_2]$ -Bestimmung ist notwendig, weil die Nebenreaktion $\text{R}_{4,5}$ relativ schnell ist [169] und somit die Messung von $k_{4,0}$ beeinträchtigen kann. Die gemessenen Daten wurden von Dulitz *et al.* [180] mit Hilfe eines analytischen Ausdrucks nach Lamb *et al.* [165] parametrisiert:

$$\begin{aligned}
 k_{4,0}(T, [\text{M}]) &= k_0(T) + \frac{k_c(T)[\text{M}]}{1 + \beta_{\text{M}}k_c(T)[\text{M}]/k_{\Delta}(T)}, \\
 k_0(T) &= 1,32 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3\text{s}^{-1} \exp(527 \text{ K}/T), \\
 k_{\Delta}(T) &= 9,73 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3\text{s}^{-1} \exp(1910 \text{ K}/T), \\
 k_c(T) &= 7,39 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6\text{s}^{-1} \exp(453 \text{ K}/T), \\
 \beta_{\text{M}} &= 1. \text{ }^i
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

In Abb. 4.1 sind die gemessenen Datenpunkte und die entsprechenden parametrisierten Kurven dargestellt. Es ist eine ausgeprägte negative Temperaturabhängigkeit von $k_{4,0}$ zu erkennen, vor allem bei niedriger Temperatur. Die positive Druckabhängigkeit wird vor allem bei niedrigen Temperaturen deutlich, oberhalb von 276 K ist die Geschwindigkeitskonstante dagegen nahezu druckunabhängig. Die Messdaten legen

ⁱKonvention für N_2 nach Brown *et al.* [171].

nahe, dass für $T \geq 227$ K bei $[M] = 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ nahezu der Hochdruckgrenzwert von $k_{4.0}$ erreicht ist. Für 208 und 217 K ist aufgrund der geringen Anzahl an Messpunkten keine definitive Aussage bezüglich des Hochdruckgrenzwerts möglich. In Abb. 4.1 ist eine sehr gute Übereinstimmung der Daten von Dulitz *et al.* [180] mit denen von Brown *et al.* [171] (gestrichelte Linien) erkennbar.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, mit Hilfe von genauen *ab-initio*-Methoden und Mastergleichungsrechnungen ein Modell zu entwickeln, dass die experimentellen Befunde bezüglich $k_{4.0}$ erklären und möglichst quantitativ reproduzieren kann.

4.2 Quantenchemische Charakterisierung

Die quantenchemischen Rechnungen für das System $\text{HNO}_3 + \text{OH}$ wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Milán Szóri von der Universität Szeged/Ungarn durchgeführt (zuvor Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe von Prof. Matthias Olzmann am Karlsruher Institut für Technologie). Der Beitrag von M. Szóri betrifft vor allem die Vorarbeiten, also die Evaluierung verschiedener *ab-initio*-Methoden, die Strukturoptimierung und Frequenzberechnung der Edukte, Produkte, $\text{HNO}_3\text{-OH-}$, $\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ -Komplexe und des energetisch günstigsten Übergangszustands, sowie erste Einzelpunkt-Rechnungen auf CHEAT2-Niveau (s.u.). Im Rahmen dieser Arbeit zeigte sich, dass die vorläufigen CHEAT2-Einzelpunkt-Rechnungen teilweise von technischen Problemen betroffen waren (s. Abschn. 4.2.2), sodass diese vom Autor der Arbeit vollständig wiederholt wurden. Außerdem konnten im Verlauf dieser Arbeit zwei weitere Übergangszustände für die Titelreaktion lokalisiert werden, die energetisch weniger günstig als der zuerst gefundene Übergangszustand sind, aber dennoch im kinetischen Modell mit berücksichtigt werden mussten. Ihre Strukturen und Frequenzen wurden ebenfalls berechnet und ihre Energien nach dem CHEAT2-Schema bestimmt. Für die drei Übergangszustände wurden in dieser Arbeit außerdem IRC-Rechnungen durchgeführt, um für die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten Tunnelkorrekturen vorzunehmen. Zusätzlich wurden denkbare Konkurrenzkanäle zu $\text{R}_{4.0}$ untersucht.

4.2.1 Methodik

Es zeigte sich, dass zur adäquaten Beschreibung der Potentialhyperfläche *ab-initio*-Rechnungen auf einem relativ hohen Niveau erforderlich sind. Zur Beurteilung der Verlässlichkeit verschiedener Methoden ist es zunächst sinnvoll, die Reaktionsenthalpie der Titelreaktion zu betrachten. Diese lässt sich aus den experimentell bestimmten Bildungsenthalpien der Edukte und Produkte berechnen. In Tab. 4.1 sind die Bildungsenthalpien $\Delta_f H$ aus den NIST-JANAF-Tabellen [181] und den ACTIVE THERMOCHEMICAL TABLES v1.112 (ATcT) [182, 183] zusammengefasst. Zum Vergleich mit den quantenchemischen Daten sind sowohl die Werte für 298 K, als auch die auf 0 K extrapolierten Daten angegeben. Die Werte für die Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ unterscheiden sich je nach Datenbank um 3-4 kJ mol^{-1} , außerdem ist der Unterschied der

Tabelle 4.1: Thermochemische Daten für $\text{HNO}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

		HNO_3	+	OH	\rightarrow	NO_3	+	H_2O	$\Delta_{\text{R}}H$
$\Delta_{\text{f}}H(0\text{K})/$ kJ mol^{-1}	NIST- JANAF	$-124,5 \pm 0,4$		$38,4 \pm 1,2$		$77,5 \pm 21$		$-238,92 \pm 0,04$	$-75,3 \pm 21$
	ATcT	$-124,5 \pm 0,2$		$37,26 \pm 0,03$		$79,4 \pm 0,2$		$-238,92 \pm 0,03$	$-72,3 \pm 0,3$
$\Delta_{\text{f}}H(298\text{K})/$ kJ mol^{-1}	NIST- JANAF	$-134,3 \pm 0,4$		$39,0 \pm 1,2$		$71,1 \pm 21$		$-241,83 \pm 0,04$	$-75,4 \pm 21$
	ATcT	$-134,2 \pm 0,2$		$37,50 \pm 0,03$		$74,1 \pm 0,2$		$-241,82 \pm 0,03$	$-71,0 \pm 0,3$

angegebenen Unsicherheit auffällig (21 kJ mol^{-1} bei NIST-JANAF, $0,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ bei ATcT), der im Wesentlichen auf den Fehler der Bildungsenthalpie des Nitratradikals zurückgeführt werden kann. Der in NIST-JANAF angegebene Fehler erscheint relativ hoch, angesichts der vorhandenen experimentellen Daten (siehe z.B. Davis *et al.* [184]). Im Folgenden werden die ATcT-Daten als experimentelle Referenzwerte verwendet.

Zunächst wurden verschiedene sogenannte *Composite*-Verfahren getestet, also quantenchemische Prozeduren, bei denen mittels Kombination unterschiedlicher Theorie-niveaus ein möglichst akkurater Schätzwert für die Energie extrapoliert wird. In der Vergleichsstudie waren CBS-4 [185, 186], CBS-QB3 [186, 187] und CBS-APNO [185] aus der *Complete-Basis-Set*-Familie, die Gaussian-Modelle G1 [188], G2 [189], G2MP2 [190], G3 [191], G3MP2 [192] und G4 [193], sowie die Weizmann-Methoden W1BD, W1RO, and W1U [194] vertreten. Tab. 4.2 zeigt die mit dem GAUSSIAN 09 Programmpaket [195] berechneten Reaktionsenthalpien bei 298 K sowie die entsprechenden Abweichungen zum experimentellen Referenzwert. Auffällig ist, dass die Reaktionsenthalpie von nahezu allen Modellen überschätzt wird (bis auf CBS-QB3), und dass der Betrag der Abweichung in fast allen Fällen (mit Ausnahme von CBS-QB3 und G4) über der Schwelle von $\sim 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ liegt, mit der oft die „chemische Genauigkeit“ definiert wird [196]. Vermutlich ist die elektronische Struktur des NO_3 -Radikals schwierig zu beschreiben, sodass die Mehrheit der Methoden einen relativ großen Fehler aufweist. Damit ist es auch unwahrscheinlich, dass diese Modelle die Schwellenenergie E_0 für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten exakt vorher-sagen.

M. Szóri verwendete daher zur Berechnung der relativen Energien im System $\text{HNO}_3 + \text{OH}$ das sogenannte CHEAT2-Schema. Es basiert konzeptionell auf dem HEAT-Protokoll von Tajti *et al.* [24], das mit dem Ziel entwickelt wurde, thermochemische Daten mit Fehlern $\leq 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ vorherzusagen. Da das vollständige HEAT-Schema sehr rechenaufwendig ist, wurde die bereits vereinfachte Variante CHEAT1 [197] weiter zum CHEAT2-Modell modifiziert, das im Folgenden näher spezifiziert ist.

Tabelle 4.2: Vergleich der berechneten Reaktionsenthalpie von $\text{HNO}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ bei 298 K mit verschiedenen Composite-Modellen und Abweichung zum experimentellen Referenzwert [183]. Alle Energien sind in kJ mol^{-1} angegeben.

Composite-Modell	$\Delta_{\text{R}}H$ (298 K)	$\Delta_{\text{R}}H$ (298 K) $-\Delta_{\text{R}}H^{\text{exp}}$ (298 K)
CBS-4	-61,5	+9,5
CBS-QB3	-74,7	-3,7
CBS-APNO	-58,3	+12,7
G1	-54,2	+16,8
G2	-56,8	+14,2
G2MP2	-58,7	+12,3
G3	-53,6	+17,4
G3MP2	-61,5	+9,5
G4	-68,1	+2,9
W1BD	-64,0	+7,0
W1RO	-65,4	+5,6
W1U	-64,2	+6,8

Zur Optimierung und Normalkoordinaten-Analyse von stationären Punkten wurden CCSD(T)-Rechnungen mit dem cc-pVDZ-Basissatz durchgeführt. Die Schwingungswellenzahlen wurden für die Berechnung der Nullpunktschwingungsenergie und der kinetischen Daten mit dem Korrekturfaktor $f = 0,979$ [198] (siehe auch Merrick *et al.* [199]) multipliziert. Anschließend wurden mit den so optimierten Strukturen Einzelpunkt-Rechnungen auf höheren Theorieniveaus durchgeführt und folgendermaßen zur finalen Energie kombiniert:

$$E_{\text{CHEAT2}} = E_{\text{HF}}^{\infty} + E_{\text{corr,CCSD(T)}}^{\infty} + \Delta E_{(\text{T}) \rightarrow \text{T(Q)}} + f E_{\text{ZPVE}}. \quad (4.2)$$

Dabei sind E_{HF}^{∞} und $E_{\text{corr,CCSD(T)}}^{\infty}$ die zum Basissatzlimit extrapolierten HF- bzw. CCSD(T)-Korrelationsenergien nach Gl. (3.121) und (3.122). Für E_{HF}^{∞} wurden die Basissätze cc-pVXZ mit $X = \text{D}(2), \text{T}(3), \text{Q}(4)$ verwendet, für $E_{\text{corr,CCSD(T)}}^{\infty}$ $X = \text{D}(2), \text{T}(3)$. Bei den CCSD(T)-Rechnungen wurde jeweils die *Frozen-Core*-Näherung (FC, dt. Näherung eingefrorener Kernelektronen) eingesetzt, sodass ausschließlich die Korrelation der Valenzorbitale berücksichtigt wurde. Durch Testrechnungen auf CCSD(T,full)/cc-pwCVTZ-Niveauⁱⁱ konnte belegt werden, dass der Einfluss der Kern-Kern- bzw. Kern-Valenz-Korrelation gering ist (Differenzen $\leq 0,2 \text{ kJ mol}^{-1}$). Als Referenz-Wellenfunktionen für die CCSD(T)-Rechnungen wurden RHF- (für engl. *re-*

ⁱⁱ *Full* impliziert die korrelierte Behandlung von Valenz- und Kernelektronen; zum entsprechend optimierten Basissatz cc-pwCVTZ, siehe Ref. [200]

stricted, eingeschränkt) bzw. für die offenschaligen Spezies ROHF-Determinanten [201] (für engl. *restricted open-shell*, eingeschränkt offenschalig) benutzt. Der Summand $\Delta E_{(T) \rightarrow T(Q)}$ in Gl. (4.2) ist ein Korrekturterm, der den Einfluss höher angeregter Determinanten berücksichtigt und hat in CHEAT2 die Form $\Delta E_{(T) \rightarrow T(Q)} = E_{\text{CCSDT}(Q)} - E_{\text{CCSD}(T)}$. Beide dafür benötigten Rechnungen wurden mit der cc-pVDZ-Basis durchgeführt, da größere Basissätze in Kombination mit CCSDT(Q) für dieses System zu aufwendig waren. Der letzte Term, $f E_{\text{ZPVE}}$, ist die skalierte Nullpunktschwingungsenergie (engl. *zero-point vibrational energy*, ZPVE). Weitere Terme aus dem HEAT-Modell wie relativistische, Spin-Bahn-Kopplungs- und diagonale Born-Oppenheimer-Korrekturen werden in CHEAT2 vernachlässigt.

Die CCSD(T)-Rechnungen wurden mit dem Programmpaket MOLPRO 2012.1 [202] durchgeführt, dabei wurde für offenschalige Moleküle der ROHF-ROCCSD-Formalismus gewählt [203]. Die CCSDT(Q)-Rechnungen [204] (und die entsprechenden CCSD(T)-Rechnungen zur Differenzbildung) wurden mit dem MRCC-Programm (Version 2014/07/10) [205,206] durchgeführt, dabei wurden für die offenschaligen Spezies UHF-Referenz-Determinanten (für engl. *unrestricted*, unbeschränkt) benutzt.

4.2.2 Ergebnisse

Das mit CHEAT2 resultierende Potentialdiagramm ist in Abb. 4.2 dargestellt. Die kartesischen Koordinaten, Schwingungswellenzahlen und Rotationskonstanten der stationären Punkte sind im Anhang (8.1.1 und 8.1.2) aufgeführt. Zunächst ist bemerkenswert, dass die Reaktionsenthalpie innerhalb des experimentellen Fehlers mit dem ATcT-Referenzwert übereinstimmt. Eine Analyse der Einzelbeiträge zeigt, dass der Korrekturterm $\Delta E_{(T) \rightarrow T(Q)}$ essentiell ist, um die Reaktionsenthalpie korrekt vorherzusagen, aber auch für die anderen stationären Punkte ist er wichtig. Die Reaktion verläuft über einen planaren, sechsgliedrigen präreaktiven Komplex (vdW1) mit zwei Wasserstoffbrückenbindungen, der $28,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ unterhalb der Edukte liegt. Davon ausgehend kann eine H-Verschiebung über drei verschiedene, nichtplanare Übergangszustände TS4.2(A-C) stattfinden, die energetisch jeweils oberhalb der Reaktanten liegen. Die Strukturen von TS4.2(B,C) sind im Anhang (8.1.3) dargestellt. Die Übergangszustände verbinden vdW1 mit einem postreaktiven Komplex (vdW2), der nach dem CHEAT2-Schema energetisch *oberhalb* der Produkte $\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ liegt, was physikalisch nicht sinnvoll ist. Mit CCSD(T)/cc-pVDZ, das für die Geometrieoptimierungen verwendet wurde, liegt vdW2 ohne Berücksichtigung der ZPVE $9,3 \text{ kJ mol}^{-1}$, mit ZPVE-Korrektur $1,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ *unterhalb* der Produkte. Mit wachsendem Basissatz sinkt die Bindungsenergie, sodass im CHEAT2-Schema ein ungebundener Komplex resultiert. Ob der Komplex vdW2 tatsächlich existiert, oder ob nach der H-Verschiebung eine direkte Fragmentierung zu $\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ stattfindet, lässt sich so nicht abschließend klären, ist allerdings für die Beschreibung der Kinetik von $R_{4.0}$ unerheblich. Selbst wenn angenommen wird, dass ein schwach gebundener Komplex vdW2 existiert, ist zu erwarten, dass er prompt dissoziiert. Die endotherme Rückreaktion $R_{4.2}$

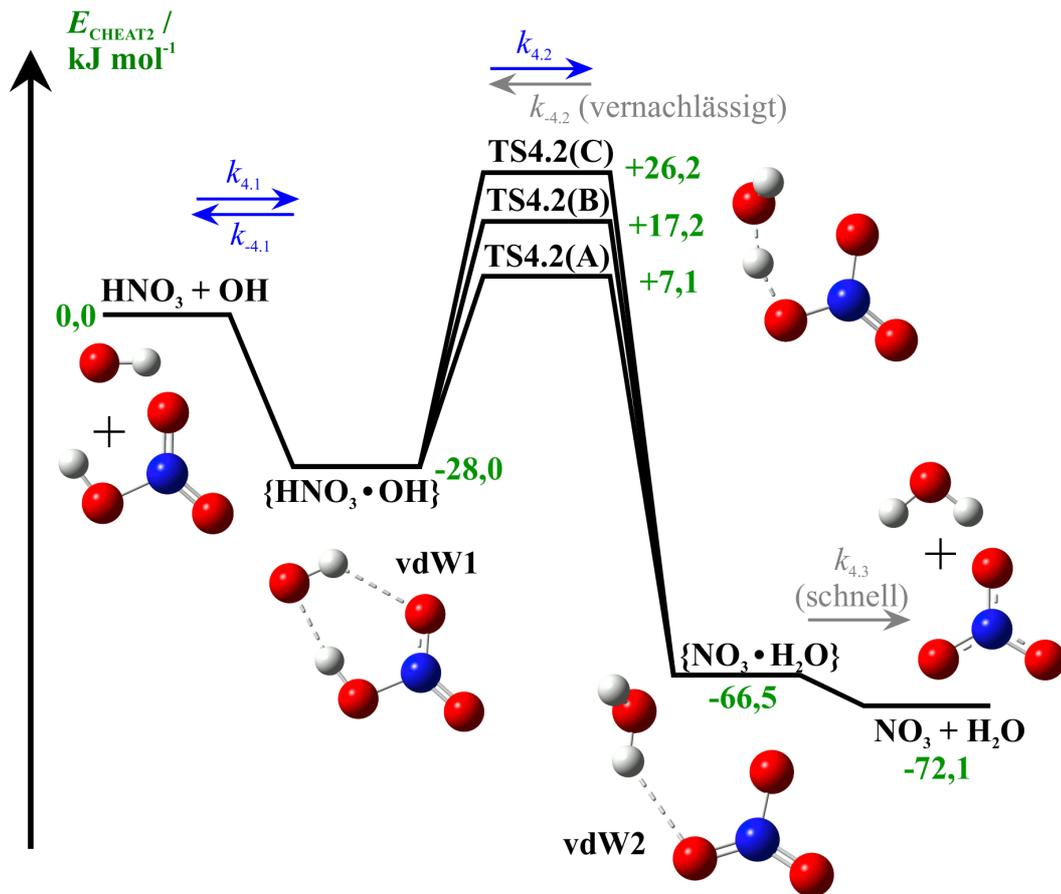


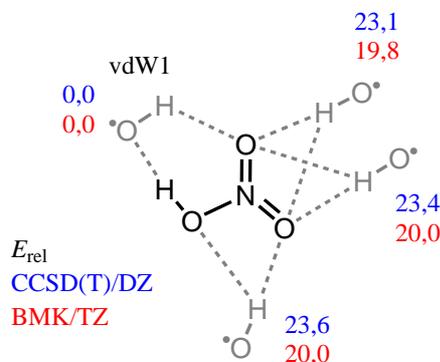
Abbildung 4.2: Potentialdiagramm für $\text{HNO}_3 + \text{OH}$ basierend auf CHEAT2 (siehe Text). Der Übersicht halber ist nur die Struktur des Übergangszustands TS4.2(A) dargestellt.

mit einer Barriere von mindestens 80 kJ mol^{-1} spielt keine Rolle. Somit kann die H-Verschiebung als einstufiger Prozess von vdW1 zu den Produkten modelliert werden. Es konnte *kein* Übergangszustand für einen direkten H-Abstraktions-Kanal gefunden werden, der ohne präreaktiven Komplex vdW1 verläuft.

Im Zusammenhang mit dem präreaktiven Komplex bestand zunächst das Problem, dass die CHEAT2-Bindungsenergie (-4 kJ mol^{-1}) für einen Komplex mit Wasserstoffbrücken unrealistisch klein war (siehe z.B. [161, 207]). Diese Daten basierten auf UCCSD(T)-Rechnungen (U für *unrestricted*) mit dem Programmpaket GAUSSIAN 09 [195]. Dabei wurde in der anfänglichen HF-Rechnung mit Standardeinstellungen eine Wellenfunktion mit ${}^2A'$ -Symmetrie (Punktgruppe C_s) erzeugt. Ein Stabilitätstest [208] der resultierenden HF-SCF-Lösung wies allerdings darauf hin, dass die Grundzustandskonfiguration einem ${}^2A''$ -Zustand entspricht. Alternativ kann folgende Vorgehensweise angewendet werden: zunächst werden drei Geometrien generiert, die zwischen TS4.2(A) und vdW1 liegen (z.B. mittels IRC oder Interpolation). Die konvergierte HF-SCF-Wellenfunktion von TS4.2(A) wird als Eingabe für eine HF-Rechnung der TS-ähnlichsten Zwischenstruktur benutzt. Deren Lösung wird als Eingabe für die nächste Struktur genutzt usw. Für vdW1 ergibt sich dann ebenfalls

die ${}^2A''$ -Lösung. Die resultierende CHEAT2-Komplex-Bindungsenergie ist damit in einer realistischen Größenordnung ($-28,0 \text{ kJ mol}^{-1}$, s. Abb. 4.2). Durch zusätzliche Rechnungen mit GAUSSIAN und MOLPRO wurde verifiziert, dass die restlichen stationären Punkte der PHF nicht von Problemen dieser Art betroffen sind. Sorgfalt ist jedoch auch beim NO_3 -Radikal geboten, dessen ${}^2A'_2$ -Grundzustandskonfiguration (D_{3h}) [209] zum Teil ebenfalls erzwungen werden muss. Wie oben erwähnt, wurden für CHEAT2 – wegen der Konsistenz zwischen Geometrie- und Einzelpunkt-Rechnungen – die Ergebnisse aus MOLPRO verwendet.

Neben vdW1 sind noch alternative $\{\text{HNO}_3 \cdot \text{OH}\}$ -Komplex-Strukturen möglich, die mit CCSD(T)/cc-pVDZ und in DFT-Rechnungen mit BMKⁱⁱⁱ/cc-pVTZ gefunden wurden. Ihre planaren Strukturen und relativen Energien (inkl. ZPVE) bezüglich vdW1 sind in folgendem kombinierten Schema veranschaulicht:



Ein zusätzlicher, nichtplanarer Komplex konnte mit BMK/cc-pVTZ lokalisiert werden ($E_{\text{rel}} = 24,0 \text{ kJ mol}^{-1}$), allerdings nicht mit CCSD(T)/cc-pVDZ. Es fällt auf, dass vdW1 energetisch deutlich günstiger ist als die alternativen Komplexe, wahrscheinlich aufgrund der beiden Wasserstoffbrückenbindungen in der zyklischen Struktur. Wegen ihrer im Vergleich zu vdW1 kürzeren Lebensdauer und der nicht vorhandenen Folgereaktionspfade wurden die alternativen Komplexe in der kinetischen Modellierung nicht berücksichtigt.

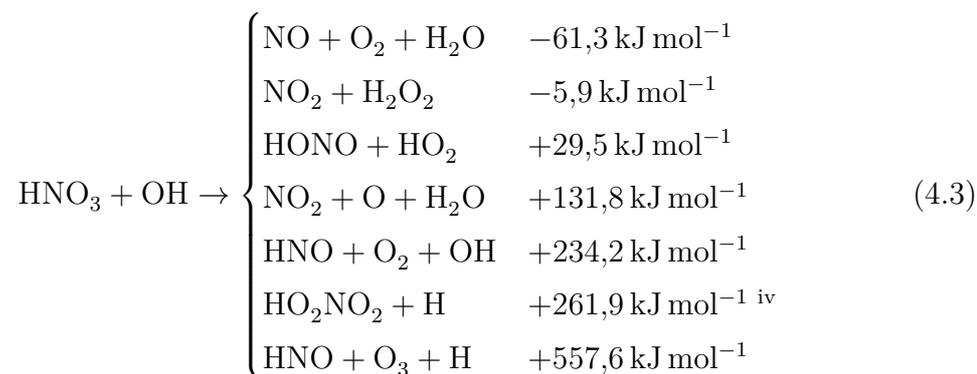
Um die Konnektivität von TS4.2(A-C) mit vdW1 und vdW2 zu bestätigen und das Tunneln durch die Barrieren zu quantifizieren, wurden IRC-Rechnungen für die drei Übergangszustände durchgeführt. Dabei wurde die IRC zunächst mit der CR-CCSD(T)_L-Methode [211] im GAMESS-Programmpaket (Version 2013/05/01, R1) [212] berechnet. Allerdings waren die Ergebnisse zum einen stark vom IRC-Algorithmus und der eingestellten Schrittweite abhängig, zum anderen gab es immer wieder Konvergenzprobleme, sodass kein vollständiger, konsistenter Datensatz erhalten werden konnte. Auch mit MP2 (sowohl *unrestricted* als auch *restricted open-shell*, GAMESS und GAUSSIAN) traten Probleme bei der IRC-Rechnung auf: für die positive Reaktionskoordinate wies die Energie vom Übergangszustand in Richtung vdW2

ⁱⁱⁱSiehe Ref. [210].

eine steile Abnahme auf und erreichte dann ein scheinbares Minimum mit TS-ähnlicher Struktur. Auch mit einer CCSD-Rechnung (GAUSSIAN) konnte kein sinnvolles Ergebnis erhalten werden: die resultierende Potentialkurve wies am Übergangszustand ein lokales Minimum mit benachbarten Maxima zu jeder Seite auf. Lediglich mit der DFT konnten konsistente, physikalisch sinnvolle Resultate erhalten werden. Als Methode wurde BMK/cc-pVTZ gewählt, da die TS-Strukturen im Vergleich zu anderen (Doppel-)Hybridfunktionalen am besten mit den CCSD(T)/cc-pVDZ-Geometrien übereinstimmten. Auf den Punkten entlang der IRC wurden dann CCSD(T)/cc-pVDZ Einzelpunkt-Rechnungen durchgeführt. Die so erhaltenen Potentialkurven (siehe Anhang, 8.1.5) dienten als Basis für die WKB-IRC-Tunnelkorrekturen.

4.2.3 Alternative Reaktionskanäle

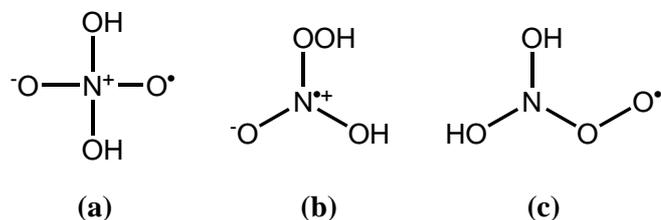
Wie in Abschn. 4.1 erwähnt, weisen die experimentellen Arbeiten darauf hin, dass lediglich der Kanal zu $\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ bedeutend ist. Unsere Rechnungen und existierende theoretische Arbeiten [163, 164] belegen außerdem, dass kein direkter, sondern nur ein komplexbildender Abstraktions-Mechanismus existiert. Im Folgenden sind die thermochemischen Daten ($\Delta_{\text{R}}H$ (0 K) aus den Bildungsenthalpien von CCCBDB [198]) von denkbaren Konkurrenzreaktionen angegeben:



Weiterhin ist eine OH-katalysierte Isomerisierung von HNO_3 zu HOONO grundsätzlich denkbar, die nach quantenchemischen Rechnungen jedoch 130 kJ mol^{-1} endotherm ist (siehe Matheu *et al.* [214]). Die einzigen exothermen Kanäle sind die ersten beiden in Gl. (4.3), wobei der erste davon drei Moleküle bildet und damit kein Elementarschritt ist. Der einzige plausible Pfad für diese Reaktion ist die H-Abstraktion gemäß $\text{R}_{4,0}$ mit anschließender prompter Zersetzung des Nitratradikals zu NO und O_2 . Die zweite Reaktion könnte *via* Abstraktion der OH-Gruppe der Salpetersäure durch das OH-Radikal verlaufen. Xia und Lin [163] geben für diese Reaktion eine Barriere von $102,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ an. Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit BMK/cc-pVTZ die Schwellenenergie $E_0 = 114,4 \text{ kJ mol}^{-1}$, mit MP2/cc-pVDZ $E_0 = 182,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ berechnet. Diese Reaktion ist demnach kinetisch nicht bedeutsam. Neben direkten Reaktionen ist auch die Bildung eines (meta-)stabilen, kovalent gebundenen Komplexes

^{iv}Enthalpie bei 298 K, mit Bildungsenthalpie von Peroxosalpetersäure aus Gierczak *et al.* [213].

mit anschließenden Folgereaktionen denkbar. Im folgenden Schema sind Verbindungen dieser Art dargestellt:



Davon werden (a) und (b) zwar mit BMK/cc-pVTZ als lokale Minima gefunden, diese liegen aber ca. 100 kJ mol^{-1} über den Edukten; die Optimierung von (c) konvergiert nicht, sondern führt zu $\text{O}_2 + \text{N}(\text{OH})_2$. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass es von Seiten der Theorie keine Hinweise auf alternative Reaktionswege neben $\text{R}_{4.0}$ gibt.

4.2.4 Vergleich mit anderen theoretischen Arbeiten

Präreaktiver Komplex

Es existieren in der Literatur zwei Arbeiten, die sich speziell mit dem planaren vdW1-Komplex beschäftigen. In der Studie von Aloisio und Francisco [162] wurde eine Bindungsenergie von $-25,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ auf CCSD(T)/6-311++G(2d,2p)//B3LYP/6-311++G(2d,2p)-Niveau^v berechnet, während O'Donnell *et al.* [161] $-24,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ angeben (CCSD(T)/aug-cc-pV ∞ Z^{vi}//CCSD(T)/aug-cc-pVTZ). In Ref. [161] wurde außerdem experimentell eine untere Schranke von $E_{\text{vdW1}} \geq -22,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ abgeleitet. Die Strukturen von vdW1 in beiden Studien sind der in dieser Arbeit berechneten sehr ähnlich.

In der Publikation von Xia und Lin [163] sind vier verschiedene $\{\text{HNO}_3 \cdot \text{OH}\}$ -Komplexe beschrieben. Zwei davon sind planar (Punktgruppe C_s) und werden von den Autoren als äquivalent bezeichnet. Sie entsprechen dem Komplex vdW1 aus dieser Arbeit. Nach Ref. [163] können die Komplexe lediglich dissoziieren oder durch eine konzertierte Verschiebung beider H-Atome ineinander umgewandelt werden, aber nicht *via* $\text{R}_{4.2}$ weiterreagieren. Stattdessen wird von zwei weiteren Komplexen berichtet, die diese Reaktion eingehen können. Davon ist einer nahezu planar und weist fast dieselben Strukturparameter wie die beiden planaren Komplexe auf. Eventuell ist dieser Befund ein Artefakt der quantenchemischen Rechnung. Der vierte Komplex ist nicht planar – das Wasserstoffatom des Hydroxylradikals ist ähnlich wie bei TS4.2(A) aus der Ebene gedreht – und besitzt andere strukturelle Parameter als die

^vDiese Notation ist folgendermaßen zu verstehen: Einzelpunkt-Methode/Basissatz//Optimierungsmethode/Basissatz.

^{vi}aug-cc-pV ∞ Z: Extrapolation zum Basissatzlimit

restlichen Komplexe. Eine solche Struktur konnte in unserer Studie nicht als lokales Minimum identifiziert werden. Die G2M-Bindungsenergien der Komplexe liegen zwischen $-22,2$ und $-33,9 \text{ kJ mol}^{-1}$, wobei der asymmetrische Komplex am schwächsten gebunden ist.

Gonzalez und Anglada [164] berichten von zwei verschiedenen Komplexen, wobei einer davon dem planaren vdW1, der andere dem asymmetrischen Komplex aus Ref. [163] entspricht. Ersterer besitzt nach Gonzalez und Anglada eine Bindungsenergie von $-26,4 \text{ kJ mol}^{-1}$, letzterer $-16,6 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Übergangszustände

Sowohl Xia und Lin [163] als auch Gonzalez und Anglada [164] fanden Übergangszustände, die TS4.2(A) und TS4.2(B) entsprechen, allerdings kamen die Autoren im Gegensatz zu dieser Studie zu dem Schluss, dass sie von einem anderen präreaktiven Komplexen ausgehen (s.o.). Xia und Lin geben $E(\text{TS4.2(A)}) = 5,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $E(\text{TS4.2(B)}) = 14,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ (relativ zu den Reaktanten) an, also ca. 2 kJ mol^{-1} niedrigere Barrieren als in dieser Arbeit. Gonzalez und Anglada fanden höhere Schwellenenergien von $10,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ bzw. $52,7 \text{ kJ mol}^{-1}$, wobei besonders der Wert für TS4.2(B) von dem Ergebnis dieser Arbeit abweicht. TS4.2(C) wurde in keiner der beiden Studien berücksichtigt, dafür wurde jeweils ein zusätzlicher Übergangszustand gefunden, der die entartete Reaktion des planaren vdW1 durch die synchrone Verschiebung zweier H-Atome beschreibt. Da er für die Kinetik nicht relevant ist, wurde er in dieser Arbeit nicht untersucht.

Postreaktiver Komplex

Ein postreaktiver Komplex wird in Ref. [163] nicht diskutiert. In Ref. [164] wurde ein Komplex gefunden, der sich allerdings deutlich von vdW2 in dieser Arbeit unterscheidet: der Abstand zwischen den NO_3^- - und H_2O -Fragmenten ist relativ groß, und die Achse $\text{N-O}_{\text{Wasser}}$ ist ungefähr senkrecht zur NO_3^- -Ebene. Dagegen ähnelt vdW2 strukturell eher vdW1, d.h. alle Atome außer einem H-Atom des Wassers liegen ungefähr in einer Ebene (s. Abb. 4.2). Unsere IRC-Rechnungen – auch auf dem in Ref. [164] verwendeten B3LYP/6-311+G(2df,2p)-Niveau – konnten nicht bestätigen, dass der dort beschriebene postreaktive Komplex ein direktes Produkt der H-Verschiebung ist. Die Bindungsenergie des Komplexes (bezüglich $\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) beträgt laut Ref. [164] lediglich $-1,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ (siehe auch Diskussion in Abschn. 4.2.2).

4.3 Hochdruckgrenzwert der Geschwindigkeitskonstanten

Vor der Analyse der Druckabhängigkeit von $k_{4,0}$ wurden zunächst kanonische Geschwindigkeitskonstanten $k_{4,0}^\infty(T)$ mittels TST (s. Abschn. 3.1) berechnet und mit den Messdaten bei hohem Druck (670 mbar bei Brown *et al.* [171], 670–930 mbar bei Dulitz *et al.* [180]) verglichen. Dabei kam die Näherung des schnellen vorgelagerten Gleichgewichts zum Einsatz. Die Zeitgesetze eines kinetischen Systems aus Reaktionen erster Ordnung nach dem folgendem Schema sind analytisch lösbar und gut untersucht [215–217]:



Das Zeitgesetz bleibt unverändert, wenn die Anfangsreaktion durch $\text{A} + \text{E} \xrightarrow{k'_a} \text{B}$ mit $[\text{E}] \gg [\text{A}]$ ersetzt wird, es gilt dann lediglich in Gl. (4.4): $k_a = k'_a[\text{E}]$. Damit ist das Schema für das aktuelle Fallbeispiel anwendbar, wobei $\text{A} \equiv \text{OH}$, $\text{E} \equiv \text{HNO}_3$, $\text{B} \equiv \text{vdW1}$, $\text{C} \equiv \text{NO}_3$, $\text{D} \equiv \text{H}_2\text{O}$, $k'_a \equiv k_{4,1}^\infty$, $k_b \equiv k_{-4,1}^\infty$ und $k_c \equiv k_{4,2}^\infty$. Die Näherung des schnellen vorgelagerten Gleichgewichts gilt nun, wenn die Bedingungen $k_a \ll k_b$ und $k_c \ll k_b$ erfüllt sind. Die erste Bedingung lässt sich anhand der Gleichgewichtskonstanten der Komplexbildung überprüfen, die mit Hilfe der statistischen Thermodynamik abzuschätzen ist [218]. Für $T = 200 \dots 350$ K ergeben sich Gleichgewichtskonstanten $k_{4,1}^\infty/k_{-4,1}^\infty$ zwischen 10^{-21} und 10^{-18} cm^3 . Mit HNO_3 -Teilchendichten von 10^{14} – 10^{17} cm^{-3} , wie sie in typischen Laborexperimenten eingesetzt werden [171, 180], ergibt sich $k_a/k_b = 10^{-7} \dots 10^{-1}$. Die „problematischste“ Kombination dieser Abschätzung (10^{-1} bei niedriger Temperatur und hoher HNO_3 -Teilchendichte) kommt in der Praxis wahrscheinlich nicht vor: bei niedriger Temperatur ist zum einen der HNO_3 -Dampfdruck gering, zum anderen sind wegen der Temperaturabhängigkeit von $k_{4,0}$ nur kleine HNO_3 -Konzentrationen zur Messung nötig. Bei der Diskussion der Mastergleichungsergebnisse (Abschn. 4.4.3) wird gezeigt werden, dass auch die zweite Voraussetzung ($k_c \ll k_b$) für die experimentell relevanten Bedingungen erfüllt ist.

Für die beobachtbare bimolekulare Geschwindigkeitskonstante gilt in der Gleichgewichts-Näherung:

$$\begin{aligned} k_{\text{beob}}^\infty \cdot [\text{E}] &= \frac{k_a}{k_b} k_c = [\text{E}] \frac{k_{4,1}^\infty}{k_{-4,1}^\infty} k_{4,2}^\infty, \\ k_{\text{beob}}^\infty &= K_{4,1}^{(\text{eq})} k_{4,2}^\infty. \end{aligned} \quad (4.5)$$

Wird für die Gleichgewichtskonstante $K_{4,1}^{(\text{eq})}(T)$ die entsprechende Beziehung aus der statistischen Thermodynamik [218] und für $k_{4,2}^\infty(T)$ der Eyring-Ausdruck (Gl. (3.1))

eingesetzt, ergibt sich für die beobachtete Geschwindigkeitskonstante die folgende Beziehung:

$$k_{\text{beob}}^{\infty}(T) = \kappa L \frac{k_{\text{B}}T}{h} \frac{q_{4.2}^{\ddagger}(T)/V}{q_{\text{HNO}_3}(T)q_{\text{OH}}(T)/V^2} \exp\left(-\frac{E(\text{TS4.2}) - E(\text{HNO}_3 + \text{OH})}{k_{\text{B}}T}\right). \quad (4.6)$$

Formal wird also eine TST-Rechnung der hypothetischen, direkten Reaktion $\text{HNO}_3 + \text{OH} \rightarrow [\text{TS4.2}]^{\ddagger} \rightarrow \text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ durchgeführt, sodass die Parameter von vdW1 nicht berücksichtigt werden müssen. Für die Einteilchenzustandssummen q_i wurde die RR-HO-Näherung angewendet. Für κ wurde der thermische Tunnelkorrekturfaktor $\Gamma(T)$ nach Gl. (3.95) eingesetzt, mit Transmissionskoeffizienten aus der eindimensionalen WKB-IRC-Näherung. Da drei verschiedene Übergangszustände für die Reaktion $\text{R}_{4.2}$ existieren (s. Abb. 4.2), wurde die Brutto-Geschwindigkeitskonstante durch Summation der Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Kanäle erhalten. Zusätzlich zu $k_{4.0}$ wurde noch die Geschwindigkeitskonstante $k_{4.8}^{\infty}$ der isotopologen Reaktion



nach dem selben Verfahren berechnet und mit den Daten aus Refs. [175, 179] verglichen.

Mit den nicht angepassten relativen Energien aus CHEAT2 sind die berechneten Werte von $k_{4.0}^{\infty}$ im Vergleich zu den Experimenten etwas zu hoch. Es wäre möglich, dass die Diskrepanz durch Falloff-Effekte von $k_{4.0}$ bei diesen Drücken zu erklären ist, allerdings deuten die Messwerte darauf hin, dass der Hochdruckgrenzwert – im Rahmen der Fehlertoleranz der Experimente – erreicht sein sollte (s. Abb. 4.1). Eine bessere Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ergibt sich, wenn die Schwellenenergien von TS4.2(A-C) jeweils um $+0,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ erhöht werden. Dieselbe Anpassung wurde auch für die relativen Energien im deuterierten Fall ($\text{R}_{4.8}$) vorgenommen, wobei beachtet werden muss, dass sich das zugrundeliegende CHEAT2-Potentialdiagramm aufgrund der ZPVE-Korrektur geringfügig von $\text{R}_{4.0}$ unterscheidet (siehe Anhang, 8.1.4). Die Ergebnisse der TST-Rechnungen und die experimentellen Vergleichsdaten sind in Abb. 4.3 dargestellt.

Für $k_{4.0}$ ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und den beiden unabhängigen Experimenten angesichts der geringfügigen Anpassung der Energien exzellent. Der stark ausgeprägte Isotopeneffekt wird ebenfalls korrekt vorhergesagt. Die quantitative Übereinstimmung mit den Messdaten für $k_{4.8}$ von Singleton *et al.* ist ebenfalls sehr gut, zum Experiment von Brown *et al.* ergibt sich dagegen eine Abweichung bis zu einem Faktor 2 bei 370 K. Die Temperaturabhängigkeit der berechneten $k_{4.8}^{\infty}$ ist schwach und weist ein flaches Minimum bei Zimmertemperatur auf. Es ist bemerkenswert, dass *ohne* Tunnelkorrekturen ein qualitativ falsches Bild resultiert. Sowohl die negative T -Abhängigkeit von $k_{4.0}$ als auch die wechselnde T -Abhängigkeit von $k_{4.8}$ lassen sich nur unter der Berücksichtigung des Tunneleffekts reproduzieren. Auch die Absolutwerte von $k_{4.0}$ und $k_{4.8}$ weisen ohne Tunnelkorrektur eine sehr große Abweichung zum Experiment auf. Selbst mit drastischer Erniedrigung der Schwellenenergien lassen

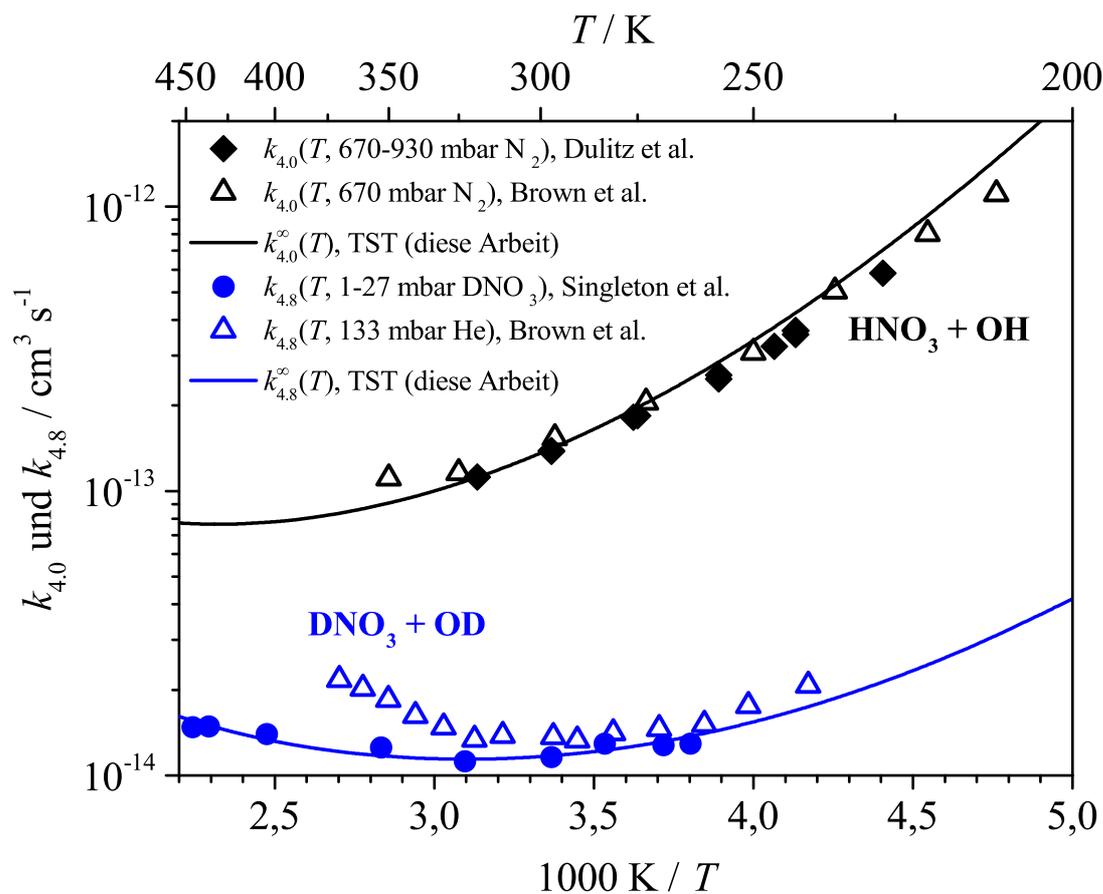


Abbildung 4.3: Ergebnisse der TST-Rechnungen für $k_{4,0}^\infty$ und $k_{4,8}^\infty$ (schwarze bzw. blaue Linie) und Vergleich mit den experimentellen Daten nahe des Hochdrucklimits (Symbole) nach Dulitz *et al.* [180], Brown *et al.* (undeutert [171], deutert [175]) und Singleton *et al.* [179]. Die CHEAT2-Schwellenenergien wurden für $\text{R}_{4,0}$ und $\text{R}_{4,8}$ jeweils um $+0,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ angepasst (siehe Text).

sich ohne Tunneln nicht gleichzeitig die Absolutwerte und die T -Abhängigkeit der Messdaten reproduzieren.

Die TST-Geschwindigkeitskonstanten können durch die folgenden modifizierten Arrhenius-Ausdrücke wiedergegeben werden (Fitfehler $\leq 5\%$ für $T = 200 \dots 350$ K bei $k_{4,0}$, $\leq 5\%$ für $T = 200 \dots 450$ K bei $k_{4,8}^\infty$):

$$k_{4,0}^\infty(T) = 1,25 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \left(\frac{T}{300 \text{ K}} \right)^{10,1} \exp(+4170 \text{ K}/T), \quad (4.7)$$

$$k_{4,8}^\infty(T) = 1,06 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \left(\frac{T}{300 \text{ K}} \right)^{8,5} \exp(+2790 \text{ K}/T). \quad (4.8)$$

Sowohl TS4.2(A) als auch TS4.2(B) tragen wesentlich zum Reaktionsfluss bei, dabei wird die höhere Barriere von TS4.2(B) teilweise durch den stärkeren Tunnel-Effekt ausgeglichen, vgl. auch die imaginären Wellenzahlen (CCSD(T)/cc-pVDZ): $\tilde{\nu}_{4,2(A)} = 1619i \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{4,2(B)} = 2148i \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_{4,2(C)} = 2298i \text{ cm}^{-1}$. Die Bedeutung von TS4.2(C) nimmt mit steigender Temperatur zu; im Bereich zwischen 200 und 320 K trägt dieser Übergangszustand 2-7% zu $k_{4,0}$ bei. Im deuterierten Fall ist die Signifikanz von TS4.2(C) geringer. Anhand von Abb. 4.3 wird deutlich, dass die berechnete Temperaturabhängigkeit von $k_{4,0}$ für Temperaturen oberhalb von ca. 420 K positiv ist. Das Tunneln ist in diesem Bereich weniger wichtig, und die höherliegenden Übergangszustände gewinnen an Bedeutung. In der Literatur existiert eine Hochtemperaturstudie von Glänzer und Troe [219], bei der mittels Pyrolyse von HNO_3 in Stoßwellen unter anderem $k_{4,0}$ gemessen wurde. Im Temperaturbereich 1000-1100 K ($P = 1,0$ -2,5 bar) wurde $k_{4,0} = (1,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ erhalten, was den Übergang in ein Regime positiver Temperaturabhängigkeit bei hoher Temperatur bestätigt. Allerdings sagt das TST-Modell in diesem Temperaturbereich Werte zwischen $4,0$ und $5,4 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ voraus und überschätzt damit die experimentelle Geschwindigkeitskonstante. Mögliche Gründe für diese Diskrepanz sind Anharmonizitäten, die im Modell vernachlässigt wurden und bei höherer Temperatur bedeutsam sind, oder der Zusammenbruch der Näherung des schnellen vorgelagerten Gleichgewichts.

4.4 Modellierung der Druckabhängigkeit mit Mastergleichungen

4.4.1 Spezifizierung des Mastergleichungsmodells

Zur theoretischen Beschreibung der Druckabhängigkeit von $k_{4,0}$ wurde für das Intermediat vdW1 eine Mastergleichung mit chemischer Aktivierung aufgestellt und gelöst. Die Eingangsverteilung $\tilde{f}(E)$ der Startreaktion $\text{R}_{4,1}$ wurde dabei nach Gl. (3.53) berechnet, also unter der Annahme thermischer Reaktanten HNO_3 und OH . Die spezifischen Geschwindigkeitskonstanten $k(E)$ der H-Verschiebung (*via* TS4.2(A-C))

wurden mit der RRKM-Theorie berechnet, wobei wie im TST-Modell Tunnelkorrekturen innerhalb der WKB-IRC-Näherung angewendet wurden. Die Berechnung von $k_{4.1}(E)$ erfolgte mit dem vereinfachten SACM, wobei der Parameter α/β auf den „Standardwert“ 0,5 [92] gesetzt wurde. Für die kanonische Rekombinations-Geschwindigkeitskonstante ergab sich damit bei Zimmertemperatur $1,6 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, in grober Übereinstimmung mit dem indirekt bestimmten experimentellen Wert von $(7 \pm 5) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [220]. Allen Rechnungen lag die mittlere thermische Drehimpulsquantenzahl von vdW1 bei 300 K, $\langle J \rangle = 47$, zugrunde. Um die Stoßfrequenz ω von vdW1 mit dem Badgas (N_2 , He) abzuschätzen, diente HNO_3 als Modells substanz. Deren kritische Daten wurden von Smith *et al.* [221] übernommen und in Kombination mit der empirischen Methode nach Stiel und Thodos [57] verwendet. Daraus resultieren die LJ-Parameter $\epsilon_{\text{vdW1}}/k_{\text{B}} = 466 \text{ K}$ und $\sigma_{\text{vdW1}} = 4,12 \text{ \AA}$; die Daten für N_2 ($\epsilon_{\text{N}_2}/k_{\text{B}} = 71,4 \text{ K}$, $\sigma_{\text{N}_2} = 3,798 \text{ \AA}$) und He ($\epsilon_{\text{He}}/k_{\text{B}} = 10,2 \text{ K}$, $\sigma_{\text{He}} = 2,551 \text{ \AA}$) wurden der Monographie von Reid *et al.* [54] entnommen. Für die Stoßübergangswahrscheinlichkeiten $P(E, E')$ kam das verallgemeinerte Exponential-Down-Modell (ED) unter Berücksichtigung des detaillierten Gleichgewichts zum Einsatz; dabei wurde α als anpassbarer Parameter behandelt. Zusätzliche Rechnungen mit dem Stepladder- (SL) sowie dem ρ -gewichteten ED-Modell (ρ -ED) [63] dienten dem Vergleich der Modelle. Der untersuchte Temperaturbereich war 208-318 K, der Druckbereich 2-1500 mbar, sodass alle Messbedingungen von Ref. [180] abgedeckt waren.

Die Lösung der Mastergleichung erfolgte gemäß Methode A (s. Abschn. 3.2.2), wobei der finale quasistationäre Zustand (FSS) betrachtet wurde. Dies lässt sich anhand der *thermischen* Lebensdauern von vdW1 begründen, die durch Lösung der entsprechenden Mastergleichung erhalten wurden und für alle untersuchten Bedingungen unterhalb von $1 \mu\text{s}$ lagen. Dies ist kürzer als die typische Zeitskala von PLP-LIF-Experimenten (ca. $10 \mu\text{s}$ bis 10 ms [171, 180]), sodass davon ausgegangen werden kann, dass die FSS-Bedingung erfüllt ist. Die beobachtbare bimolekulare Geschwindigkeitskonstante wurde analog zu Gl. (3.16) berechnet:

$$k_{4.0}(T, P) = k_{-4.1}^{\infty}(T) K_{4.1}^{(\text{eq})}(T) \frac{k_{4.2}^{\text{FSS}}(T, P)}{k_{4.2}^{\text{FSS}}(T, P) + k_{-4.1}^{\text{FSS}}(T, P)}. \quad (4.9)$$

Dabei wurde $k_{-4.1}^{\infty}(T)$ durch Mittelung von $k_{-4.1}^{\text{SACM}}(E)$ über die jeweilige thermische Verteilung von vdW1 erhalten, $K_{4.1}^{(\text{eq})}(T)$ aus Beziehungen der statistischen Thermodynamik (s.o.) und die Geschwindigkeitskonstanten im Quotienten aus der FSS-Lösung der Mastergleichung. Zusätzliche Rechnungen mit der Methode B dienten der Validierung der quasistationären Näherung (s. Abschn. 4.4.3).

4.4.2 Spezifische Geschwindigkeitskonstanten und qualitative Betrachtung

Zunächst sollen die Ursachen für die Temperatur- und Druckabhängigkeit qualitativ diskutiert werden. Da die Geschwindigkeitskonstante $k_{4.1}^{\infty}(T)$ der Startreaktion dru-

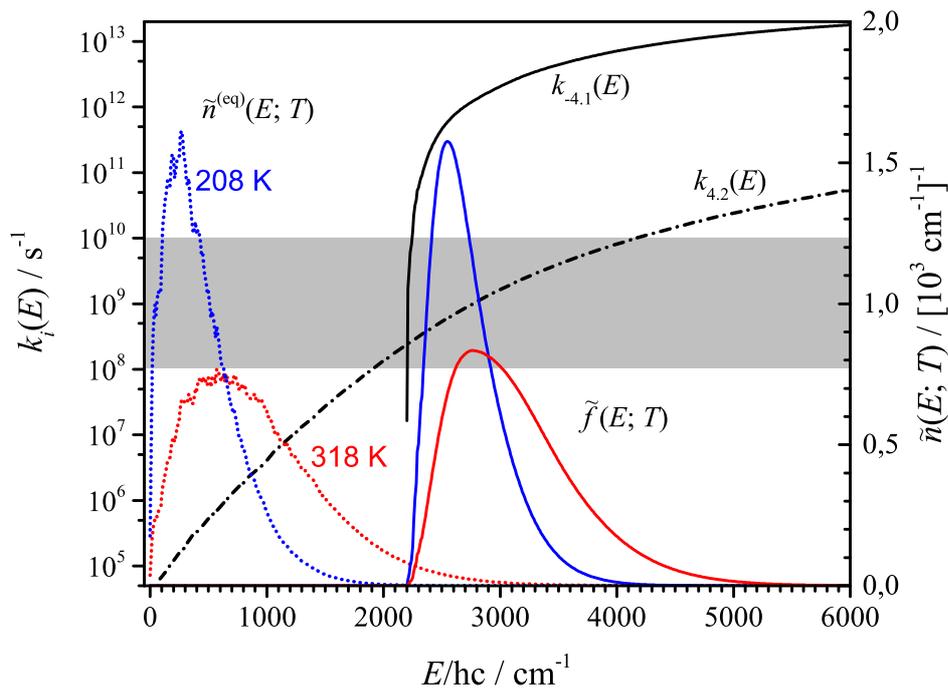


Abbildung 4.4: Spezifische Geschwindigkeitskonstanten für vdW1 (schwarze Kurven); normierte Boltzmann-Verteilungen (gepunktete Kurven) und Eingangsverteilungen (durchgezogene Linien) von vdW1 bei 208 K (blau) und 318 K (rot). Der Bereich typischer Stoßfrequenzen im untersuchten Temperatur-/Druckbereich ist grau markiert.

ckunabhängig und sehr schwach temperaturabhängig ist, müssen die Reaktionen $R_{4.1}$ und $R_{4.2}$ für die beobachteten Effekte verantwortlich sein. Deren spezifische Geschwindigkeitskonstanten sind in Abb. 4.4 dargestellt. Für die Rückdissoziation ist $k_{4.1}(E)$ unterhalb der Schwellenenergie (ca. 2200 cm^{-1}) gleich null und zeigt oberhalb den typischen, sehr steil ansteigenden Verlauf. Die Vorwärtsreaktion verläuft dagegen über einen starreren Übergangszustand, sodass $k_{4.2}(E)$ für die meisten Energien unterhalb von $k_{4.1}(E)$ liegt und weniger steil ansteigt. Aufgrund des Tunneleffekts ist $k_{4.2}(E)$ jedoch auch unterhalb der Schwellenenergie (ca. 2900 cm^{-1}) von null verschieden, sodass sich die beiden $k(E)$ -Kurven schneiden. Es ist also zu erwarten, dass die Vorwärtsreaktion dann bedeutend ist, wenn ein wesentlicher Anteil der vdW1-Population durch Stöße in den Bereich unterhalb von 2200 cm^{-1} stabilisiert wird.

In Abb. 4.4 ist zusätzlich die thermische Verteilung (gepunktet) und Eingangsverteilung (durchgezogen) bei niedriger (208 K) und hoher Temperatur (318 K) dargestellt. Die thermische Verteilung wird für $P \rightarrow \infty$ erreicht, die Eingangsverteilung für $P \rightarrow 0$.^{vii} Je höher die Temperatur, desto breiter sind die Verteilungen und desto höher deren mittlere Energie. Eine höhere Temperatur hat also eine stärkere Dominanz der Rückreaktion und damit eine niedrigere beobachtbare Geschwindigkeitskonstante zur Folge (negative Aktivierungsenergie). Sowohl bei hoher als auch niedriger Tempe-

^{vii}Um genau zu sein, ist die stationäre Lösung der Mastergleichung mit chemischer Aktivierung im Niederdruckgrenzfall: $n^{\text{SS}}(E; \omega \rightarrow 0) = R \tilde{f}(E) / (k_{4.2}(E) + k_{4.1}(E))$.

ratur bewirkt ein höherer Druck eine schnellere Stoßstabilisierung und damit einen höheren Populationsanteil unterhalb der Schwellenenergie der Rückreaktion, sodass die Vorwärtsreaktion wahrscheinlicher wird. Die beobachtete Geschwindigkeitskonstante steigt also mit dem Druck, wobei sowohl für niedrigen als auch hohen Druck jeweils ein Grenzwert existieren, sodass eine S-förmige Kurve für $k(P)$ bzw. $k([M])$ resultiert. Dieses Verhalten entspricht der analytischen Parametrisierung nach Lamb *et al.* [165] (s. Gl. (4.1)), wobei zu deren Herleitung angenommen wurde, dass ein direkter Abstraktionskanal parallel zum komplexbildenden Mechanismus existiert. Ein solcher Kanal ist jedoch nicht zwingend nötig, um die Druckabhängigkeit zu erklären (siehe auch Ergebnisse im nächsten Abschnitt).

Hinsichtlich des Populationsanteils oberhalb von 2200 cm^{-1} sind die Hochdruck-Verteilungen stärker temperaturabhängig als die Niederdruckverteilungen. Daher ist die Temperaturabhängigkeit von $k_{4,0}$ bei hohem Druck stärker als bei niedrigem Druck, was auch im Experiment beobachtet wird. Umgekehrt betrachtet ist der Unterschied zwischen Hoch- und Niederdruckverteilung bei niedriger Temperatur signifikanter als bei hoher Temperatur. Daraus folgt eine ausgeprägtere Druckabhängigkeit bei niedriger Temperatur. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die experimentellen Befunde qualitativ durch einen einfachen komplexbildenden Mechanismus gedeutet werden können. Dabei ist es es allerdings essentiell, dass im Modell das Tunneln durch die Barriere der H-Abstraktion berücksichtigt wird.

4.4.3 Ergebnisse und Diskussion

Zunächst wurden die Geschwindigkeitskonstanten aus dem Mastergleichungsmodell für $P \rightarrow \infty$ mit den Ergebnissen der TST-Rechnungen verglichen. Mit den angepassten Schwellenenergien ($\text{CHEAT2} + 0,6 \text{ kJ mol}^{-1}$) lagen die berechneten $k_{4,0}(T, P \rightarrow \infty)$ leicht unterhalb der TST-Daten, obwohl sie theoretisch exakt übereinstimmen müssten. Dabei muss allerdings bedacht werden, dass die kanonischen Geschwindigkeitskonstanten eigentlich durch Mittelung der $k(E, J)$ über die E - und J -abhängige normierte Gleichgewichtsverteilung erhalten werden:

$$k^\infty(T) = \sum_{J=0}^{\infty} \int_0^{\infty} k(E, J) \tilde{n}^{(\text{eq})}(E, J) dE. \quad (4.10)$$

In der eindimensionalen Mastergleichung wird die J -Abhängigkeit jedoch näherungsweise durch ein gemittelttes $\langle J \rangle$ repräsentiert, sodass die entsprechenden Hochdruckgrenzwerte geringfügige Abweichungen von den kanonischen k^∞ aufweisen können. Eine sehr gute Übereinstimmung ließ sich erreichen, indem die CHEAT2-Energien von TS4.2(A-C) nur um $0,45 \text{ kJ mol}^{-1}$ anstatt um $0,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ erhöht wurden. Diese TS-Energien blieben im weiteren Verlauf unverändert. Die Energie von vdW1 relativ zu den Edukten wurde zunächst unverändert aus Abb. 4.2 übernommen.

In Abb. 4.5 sind die Ergebnisse der Mastergleichungsrechnungen für das Badgas N_2 zusammen mit den experimentellen Daten aus Ref. [180] dargestellt, wobei das ver-

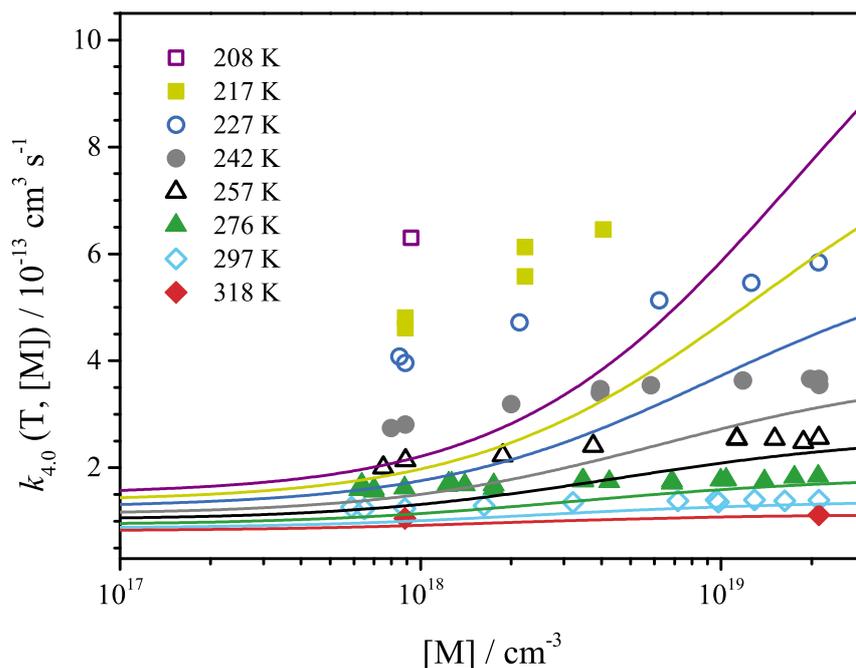


Abbildung 4.5: Ergebnisse der Mastergleichungsrechnungen für $k_{4,0}(T, [M])$, $M = N_2$ (Kurven), im Vergleich mit den Messdaten aus Ref. [180] (Symbole). Modifiziertes Exponential-Down-Modell (ED_{0,5}, siehe Text) mit $\alpha = 1000 \text{ cm}^{-1}$, Energien von TS4.2(A-C) um $0,45 \text{ kJ mol}^{-1}$ erhöht, ausgehend vom CHEAT2-Potentialdiagramm.

allgemeinerte ED-Modell mit $y = 0,5$ (im Folgenden ED_{0,5}) und $\alpha = 1000 \text{ cm}^{-1}$ eingesetzt wurde. Es ist klar ersichtlich, dass die quantitative Übereinstimmung der berechneten Geschwindigkeitskonstanten mit den Messwerten unzureichend ist. Der Übergang vom Nieder- zum Hochdrucklimit liegt beim Mastergleichungsmodell im Vergleich zum Experiment bei zu *hohem* Druck. Dies lässt sich auch gut veranschaulichen, wenn die Kurven von Abb. 4.5 auf der logarithmischen $[M]$ -Skala um eine Zehnerpotenz nach links verschoben werden; dies ist in Abb. 4.6 gezeigt. Normalerweise lassen sich Theorie und Experiment in einem solchen Fall durch Variation des Energietransferparameters α miteinander in Einklang bringen. In der Tat zeigten Sensitivitätstests, dass der Parameter α im Wesentlichen eine Verschiebung der Kurven auf der $[M]$ -Achse bewirkt ($\alpha \nearrow \Rightarrow$ Verschiebung nach links). Allerdings ist dieser Effekt hier nur bei niedrigem α (ca. 700 cm^{-1} und unterhalb) zu beobachten. Darüber tritt eine Sättigung ein, sodass auch mit sehr hohen Werten für α keine Übereinstimmung mit dem Experiment zu erreichen ist. Das Optimum liegt bei $\alpha \approx 1000 \text{ cm}^{-1}$, oberhalb wird die Übereinstimmung sogar etwas schlechter. Das selbe Verhalten zeigt sich auch beim SL-, ED_{1,0}- und ρ -ED-Modell, wobei der optimale Bereich des jeweiligen Energietransferparameters (α bzw. ΔE_{SL}) von Modell zu Modell variiert. Allgemein nimmt die Güte der Übereinstimmung in folgender Reihenfolge ab:

$$\text{ED}_{0,5} \approx \text{SL} > \text{ED}_{1,0} > \rho\text{-ED}.$$

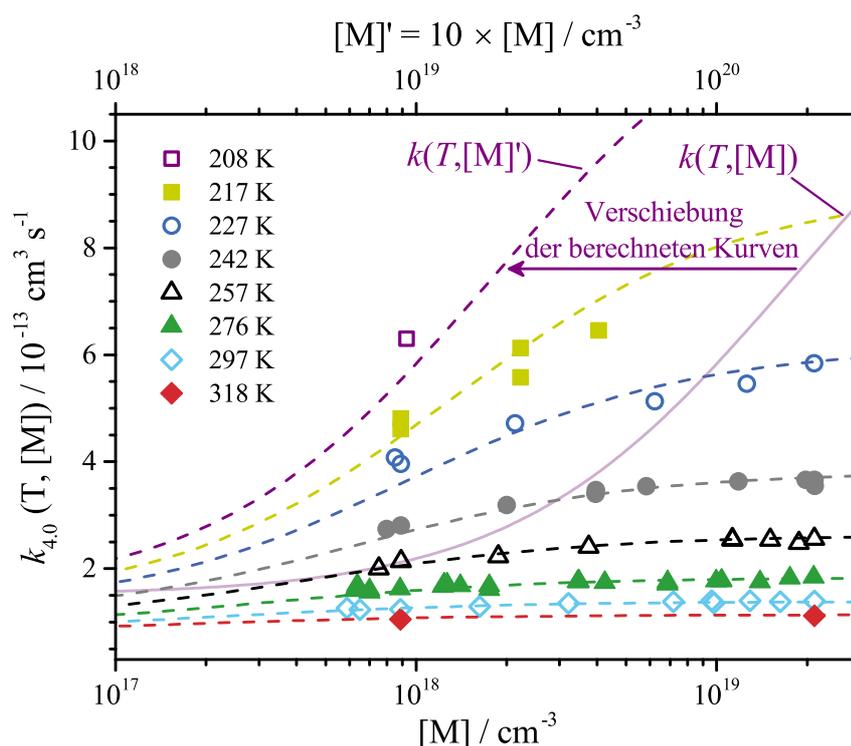


Abbildung 4.6: Grafik analog zu Abb. 4.5, jedoch nach Verschiebung der berechneten Kurven um eine Zehnerpotenz nach links auf der logarithmischen $[M]$ -Skala (gestrichelte Linien). Dies wurde exemplarisch für 208 K veranschaulicht.

Qualitativ lässt sich dieses Verhalten anhand von Abb. 4.4 deuten: bei genügend hohem $\langle \Delta E \rangle_{\text{down}}$ (in der Größenordnung der Breite der Verteilungen) ist es irgendwann unerheblich, wie groß die pro Stoß übertragene Energie genau ist, da dann fast jeder Stoß zur Stabilisierung unterhalb der Barriere $E_{0(-4.1)}$ führt. Wegen des abrupten Übergangs zwischen den Energiebereichen, in denen $k_{-4.1}(E)$ bzw. $k_{-4.2}(E)$ dominieren, entscheidet daher vor allem das Verhältnis zwischen den $k_i(E)$ und der Stoßzahl ω über das Schicksal von vdW1, sodass die Geschwindigkeitskonstante nicht mehr sensitiv bezüglich des Energietransfermodells ist.

Aufgrund der Defizite der Modellvorhersagen wurden zunächst die zugrundeliegenden Annahmen und Vereinfachungen hinterfragt. Zunächst sollte überprüft werden, ob die Näherung des vorgelagerten Gleichgewichts angemessen ist: dazu wurde das Verzweigungsverhältnis von $R_{-4.1}$ und $R_{-4.2}$ betrachtet. Die Ausbeute der Vorwärtsreaktion liegt stets zwischen 0,1 und 1%, sodass die Bedingung $k_c \ll k_b$ erfüllt ist (s. Abschn. 4.3). Die Geschwindigkeitskonstante $k_{-4.1}^\infty(T)$ liegt in der Größenordnung $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$; mit HNO_3 -Teilchendichten von 10^{14} bis 10^{17} cm^{-3} resultieren für den Anfangsschritt Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung im Bereich von 10^4 bis 10^7 s^{-1} . Die Dissoziations-Geschwindigkeitskonstante $k_{-4.1}^{\text{FSS}}(T, P)$ beträgt je nach Temperatur und Druck $2 \cdot 10^8$ bis $3 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$, sodass auch die Voraussetzung $k_a \ll k_b$ erfüllt ist. Die Ergebnisse aus Methode A wurden zusätzlich mit der Lösungsmethode B (s. Abschn. 3.2.2) verifiziert ($[\text{HNO}_3] = 1,0 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$). Die Übereinstimmung der nach Gl. (3.36)

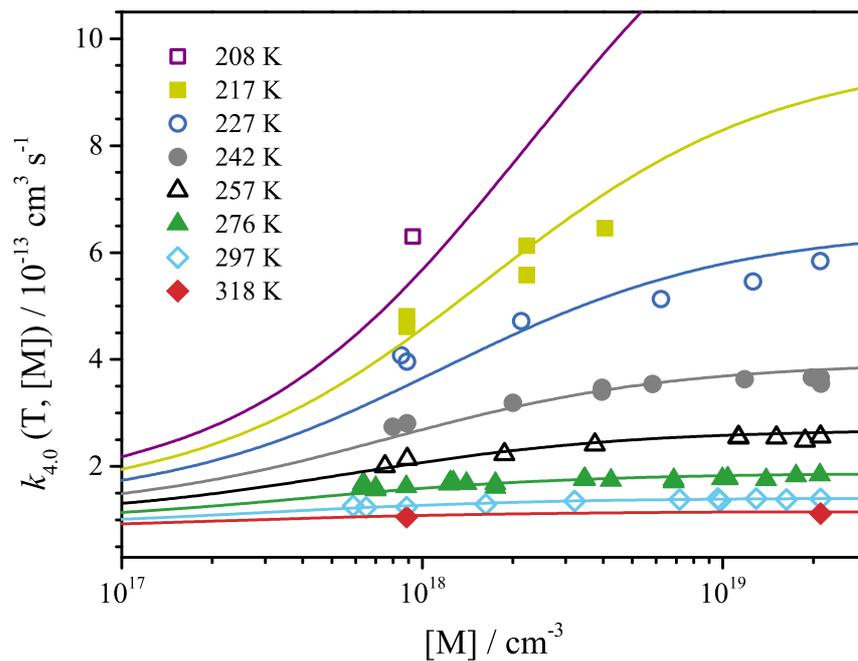


Abbildung 4.7: Ergebnisse der Mastergleichungsrechnungen mit angepasster vdW1-Energie (Kurven) im Vergleich zu den Messdaten aus Ref. [180] (Symbole). ED_{0,5}-Modell mit $\alpha = 1000 \text{ cm}^{-1}$, Energien von TS4.2(A-C) um $0,45 \text{ kJ mol}^{-1}$ erhöht, Energie von vdW1 um $-12,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ auf $-40,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ gesenkt, ausgehend vom CHEAT2-Potentialdiagramm.

und (3.37) berechneten Geschwindigkeitskonstanten mit denen aus Methode A ist exzellent, sodass eine weitere Ursache für die beobachtete Diskrepanz ausgeschlossen werden kann.

Zusätzlich wurde überprüft, ob außer dem Stoßübergangsmodell andere Parameter Einfluss auf den Übergangsdruck^{viii} haben. Der Effekt einer Variation von α/β in SACM (0,1 bis 1,0) und $\langle J \rangle$ (± 25) stellte sich als relativ schwach heraus; auch eine Substitution der CCSD(T)/cc-pVDZ-Schwingungswellenzahlen durch die einer G4-Rechnung veränderte die Ergebnisse nicht wesentlich. Eine Variation der Energien von TS4.2(A-C) verschlechterte die Übereinstimmung und hatte keinen merklichen Einfluss auf den Übergangsdruck. Es ist denkbar, dass die Näherungen zur Berechnung der Stoßfrequenz ω zu grob sind. Um die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment zu erklären, müsste die reale Stoßfrequenz bei einem gegebenen Druck allerdings zehn mal größer als die berechnete sein (s. Abb. 4.6). Einen Fehler in dieser Größenordnung anzunehmen, erscheint unrealistisch.

Die Diskrepanz zwischen Modell und Messung lässt sich jedoch beheben, wenn die Energie von vdW1 relativ zu den Reaktanten abgesenkt wird, ohne dabei die Energien von TS4.2(A-C) zu verändern. In Abb. 4.7 sind die Ergebnisse entsprechender Mastergleichungsrechnungen für $E_{\text{vdW1}} = -40,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ (ED_{0,5}, $\alpha = 1000 \text{ cm}^{-1}$) dargestellt. Mit dieser energetischen Anpassung des präreaktiven Komplexes ergibt

^{viii}Damit ist der Druck gemeint, an dem die $k(\log(P); T)$ -Kurve einen Wendepunkt aufweist.

sich eine sehr gute Übereinstimmung. Allerdings müssen bei einer solch drastischen Anpassung der PHF die Modellannahmen erneut hinterfragt werden. Die berechnete thermische Lebensdauer von vdW1 ist nun deutlich länger als zuvor und erreicht bei niedrigem Druck und niedriger Temperatur Werte bis zu $500 \mu\text{s}$ (208 K, 10 mbar). Somit ist die Einstellung des FSS-Regimes unter experimentellen Bedingungen nicht garantiert, und das ISS-Regime sowie der intermediäre Bereich müssen ebenso betrachtet werden. Ein weiteres Problem wird bei der Untersuchung des Verhältnisses zwischen den Geschwindigkeitskonstanten der Komplexbildung und -dissoziation sichtbar: $k_{4,1}^\infty(T)[\text{HNO}_3]$ ist wie zuvor zwischen 10^4 und 10^7 s^{-1} , die entsprechende Dissoziations-Geschwindigkeitskonstante beträgt jetzt nur noch $2 \cdot 10^5$ bis $2 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$. Damit ist die Bedingung $k_a \ll k_b$ nicht mehr für alle Temperaturen und Drücke erfüllt, sodass die Näherung des schnellen Gleichgewichts nicht ohne Einschränkungen anwendbar ist. Es stellt sich zwar ein Gleichgewicht zwischen $\text{OH} + \text{HNO}_3$ und vdW1 ein, da die Vorwärtsreaktion $R_{4,2}$ weiterhin langsam im Vergleich mit der Rückdissoziation $R_{-4,1}$ ist. Aufgrund der starken Komplex-Bindung liegt dieses Gleichgewicht jedoch bei hoher HNO_3 -Teilchendichte und niedriger Temperatur auf der Seite des Komplexes. Die beobachtete Geschwindigkeitskonstante ist dann durch die Geschwindigkeit der Vorwärtsreaktion $R_{4,2}$ begrenzt.

Um diese zwei sich überlagernden Effekte zu untersuchen und zu verstehen, ist es am sinnvollsten, die Eigenwerte aus Methode B zu analysieren, die in Abb. 4.8 für hohen und niedrigen Druck dargestellt sind. $\lambda_{1/2}$ sind die chemisch signifikanten Eigenwerte, λ_3 ist der kleinste Energie-Relaxations-Eigenwert (s. Abschn. 3.2). Es ist zu erkennen, dass λ_3 für die untersuchten Bedingungen immer ausreichend von $\lambda_{1/2}$ separiert ist, sodass die Analyse gemäß Methode B zulässig ist. λ_2 beschreibt im Wesentlichen die schnelle Einstellung des quasistationären Zustands. λ_1 repräsentiert die experimentell beobachtete Zeitkonstante, in diesem speziellen Fall die Zeitkonstante des monoexponentiellen Abfalls des OH-LIF-Signals. Diese sollte im Idealfall proportional zur Teilchendichte von HNO_3 sein, sodass der übliche lineare Graph zur Auswertung nach der Näherung pseudo-erster Ordnung resultiert. Für hohe Temperaturen ist diese Proportionalität gut erfüllt (siehe schwarze Kurven in Abb. 4.8 für $T > 250 \text{ K}$). Bei niedriger Temperatur wird allerdings deutlich, dass die Proportionalität für hohe Teilchendichten nicht mehr gegeben ist, auch im experimentell relevanten Regime (grau markiert). Stattdessen nähern sich die Kurven für verschiedene $[\text{HNO}_3]$ einem gemeinsamen Grenzwert, nämlich der Geschwindigkeitskonstanten für die Vorwärtsreaktion. In der experimentellen Auswertung sollte also beim Auftragen von $k_{\text{beob}}^{\text{pseudo}}$ ($= \lambda_1$) gegen $[\text{HNO}_3]$ statt einer Ursprungsgerade eine Kurve resultieren.

Dieser Befund ist vor allem bei niedrigem Druck noch von einem weiteren Effekt überlagert: der Eigenwert λ_2 wird bei tiefer Temperatur so niedrig, dass er ebenfalls im experimentellen Zeitfenster liegt und sich dem Eigenwert λ_1 annähert. Damit sollte in den gemessenen [OH]-Profilen ein biexponentieller Abfall zu beobachten sein. Diese Anomalie hängt mit der oben erwähnten, relativ langen thermischen Lebensdauer von vdW1 zusammen. Diese hat zur Konsequenz, dass das Anwachsen der quasistationären Population von vdW1 langsam ist und daher auf der Zeitskala der Messung beobachtbar ist. Im Fall kleiner HNO_3 -Teilchendichten sagt das Modell voraus, dass

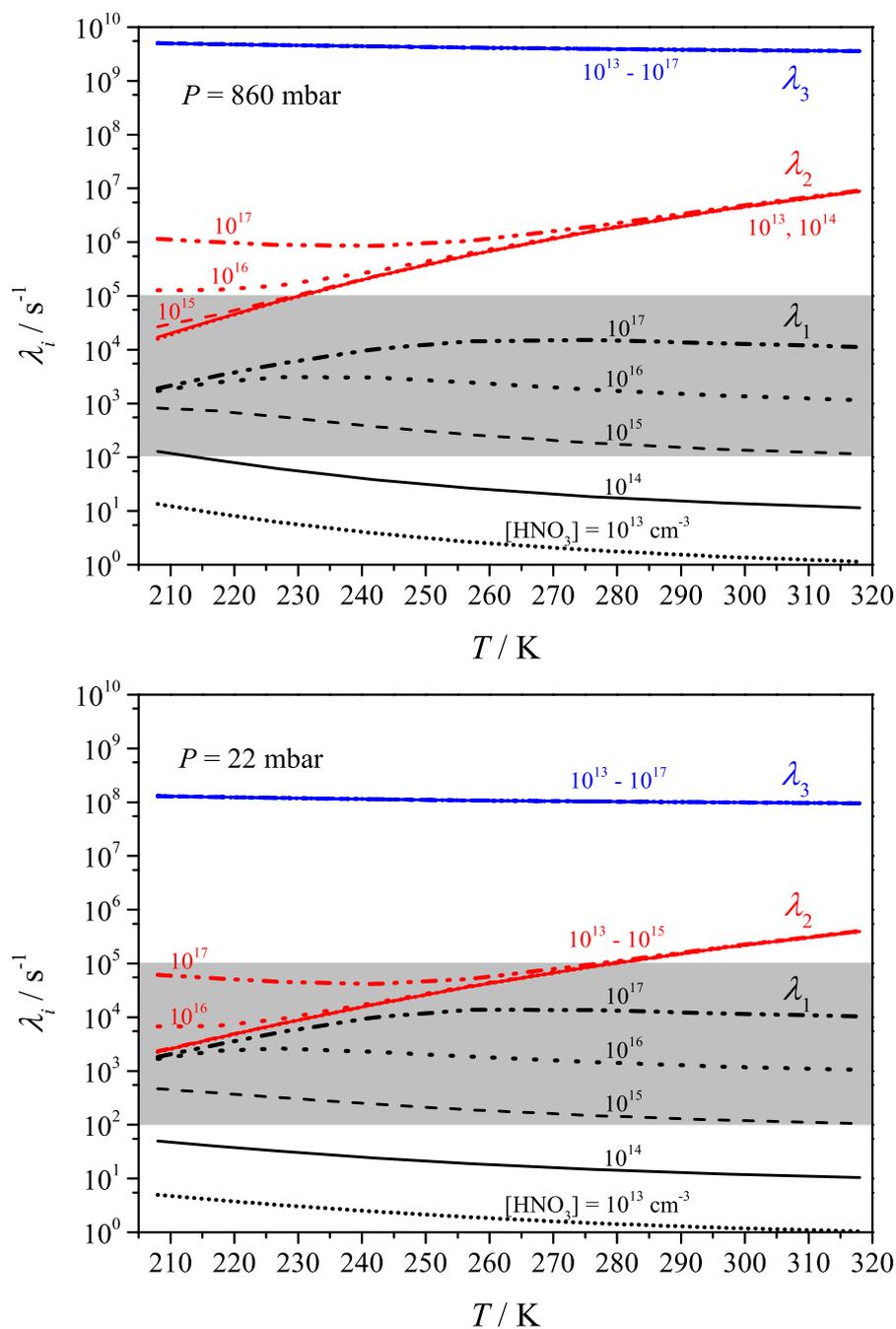


Abbildung 4.8: Niedrigste Eigenwerte λ_1 bis λ_3 in Abhängigkeit von T , P und $[\text{HNO}_3]$ aus der Lösung der Mastergleichung nach Methode B. Parameter der Rechnung wie in Abb. 4.7 beschrieben. Der grau hinterlegte Bereich entspricht den typischen Zeitskalen von PLP-LIF-Experimenten. Oben: hoher Druck (860 mbar), unten: niedriger Druck (22 mbar).

die eigentliche Reaktion $R_{4,0}$ zu langsam für das Experiment ist. Der dennoch messbare OH-Verbrauch lässt sich dann auf die Bildung des Komplexes zurückführen (λ_2).

Für die beschriebenen experimentellen Befunde, die vom Modell vorgesagt werden, gibt es in der Praxis bisher keinerlei Hinweise (siehe z.B. Refs. [171, 180]). Gegen die Absenkung der Energie von vdW1 spricht außerdem, dass die CHEAT2-Methode sowohl die Reaktionsenthalpie als auch die Barrienergien (relativ zu den Edukten) offenbar sehr gut beschreibt. Insofern ist eine Anpassung der Bindungsenergie um -12 kJ mol^{-1} zumindest fragwürdig. Ein weiteres Argument gegen einen so stark gebundenen vdW1-Komplex ist die von O'Donnell *et al.* experimentell bestimmte obere Schranke von $22,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ für den Betrag der Bindungsenergie [161].

Mögliche Gründe für die unzureichende Beschreibung der Druckabhängigkeit von $k_{4,0}$ durch die nicht angepasste Mastergleichung sind allgemeine Näherungen und Vereinfachungen des Modells oder ein unvollständig beschriebener Mechanismus. Allerdings gibt es derzeit keine theoretischen oder experimentellen Befunde, die auf weitere, bisher nicht berücksichtigte Reaktionskanäle hindeuten. Ein potentieller Schwachpunkt ist das vereinfachte SACM, das zur Beschreibung von $R_{4,1}$ herangezogen wurde: bei der Entwicklung dieses Modells standen thermische unimolekulare Reaktionen von stabilen Molekülen bei hohen Temperaturen im Mittelpunkt [92], nicht der Zerfall von schwach gebundenen Komplexen. Daher wurden in dieser Studie probeweise die spezifischen Geschwindigkeitskonstanten $k_{4,1}(E)$ aus SACM durch empirische Ausdrücke ersetzt. Zum einen wurde eine RRK-ähnliche Beziehung (siehe z.B. Steinfeld *et al.* [222]) eingesetzt:

$$k_{4,1}(E) = \begin{cases} A \cdot \left(\frac{E-B}{E}\right)^C & \text{für } E \geq E_0, \\ 0 & \text{für } E < E_0, \end{cases} \quad (4.11)$$

mit den Parametern A , B , C und E_0 . Zum anderen kam die inverse Laplace-Transformation (ILT) eines verallgemeinerten Arrhenius-Ausdrucks [223] zum Einsatz. Dieser hat die Form:

$$k_{4,1}^\infty(T) = A \left(\frac{T}{T_0}\right)^N \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right), \quad (4.12)$$

mit den Parametern A , T_0 , N und E_A . Die Geschwindigkeitskonstante $k_{4,1}^\infty$ der Rekombination wurde wie zuvor über $k_{4,1}^\infty = K_{4,1}^{(\text{eq})} k_{4,1}^\infty$ berechnet, wobei $k_{4,1}^\infty$ durch die thermische Mittelung von $k_{4,1}(E)$ zugänglich war.

Überraschenderweise waren die berechneten bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten nicht sehr sensitiv bezüglich der Form von $k_{4,1}(E)$, solange die resultierenden $k_{\pm 4,1}^\infty$ in einer realistischen Größenordnung lagen. Auch mit extremen Parametervariationen in Gl. (4.11) und (4.12) gelang es daher nicht, die Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment wesentlich zu verbessern, *ohne* dass die Energie von vdW1 abgesenkt wurde. Mit fast allen Parameterkombinationen war die Übereinstimmung schlechter als unter Verwendung des SACM. Eine Verbesserung ließ sich allerdings erreichen, indem für die Zustandsdichte (bzw. Summe der Zustände) die Näherung verwendet

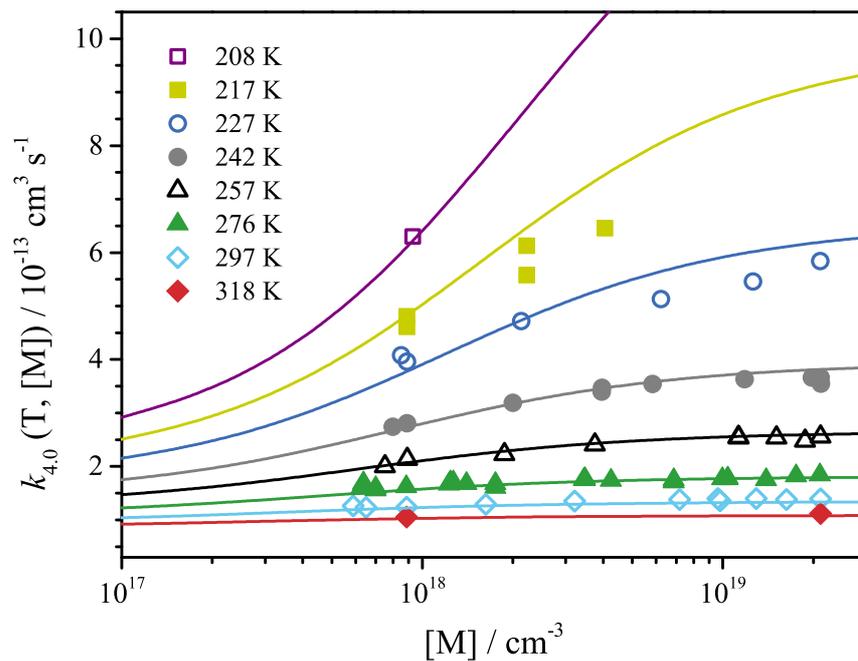


Abbildung 4.9: Mastergleichungsrechnungen ohne Drehimpulsrestriktion (siehe Text). Spezifische Geschwindigkeitskonstanten der Komplex-Dissoziation berechnet durch ILT von Gl. (4.12) mit $A = 5 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$, $N = 0$, $E_A = 29,7 \text{ kJ mol}^{-1}$. $E(\text{vdW1})$ auf $-32,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ abgesenkt, $\text{ED}_{0,5}$ -Modell mit $\alpha = 1000 \text{ cm}^{-1}$.

wurde, dass *alle* Freiheitsgrade – Schwingungen *und* Rotationen – aktiv sind. Zwar musste auch in diesem Fall die Energie von vdW1 abgesenkt werden, jedoch in einer akzeptablen Größenordnung (-4 kJ mol^{-1}). Die Ergebnisse einer solchen Modellrechnung sind in Abb. 4.9 dargestellt; die Übereinstimmung mit dem Experiment ist sehr gut.

Im Gegensatz zur vorher beschriebenen energetischen Anpassung von vdW1 um -12 kJ mol^{-1} werden jetzt auch keine experimentellen Anomalien bei niedriger Temperatur vorhergesagt. Die entsprechenden, zu Abb. 4.8 analogen Grafiken sind im Anhang (8.1.6) dargestellt. Warum die Mastergleichung ohne J -Restriktionen in diesem Fall ein besseres Ergebnis liefert als die exaktere Differenzierung zwischen aktiven und inaktiven Freiheitsgraden, ist zur Zeit noch unklar.

Zuletzt soll noch die Druckabhängigkeit von $k_{4,8}$, also der Geschwindigkeitskonstanten im perdeutierten System, diskutiert werden. Bei der Modellierung wurde folgendermaßen verfahren: da die Messungen von $k_{4,8}$ nicht in N_2 , sondern nur in He, SF_6 und DNO_3 durchgeführt wurden [175, 179], wurde zunächst die Badgas-Abhängigkeit im nichtdeutierten Fall anhand des Beispiels He untersucht. Dazu wurde, ausgehend von dem Mastergleichungsmodell von Abb. 4.9, der Energietransfer-Parameter α so angepasst, dass die Daten von Brown *et al.* [171] mit He als Badgas reproduziert werden konnten. Für das $\text{ED}_{0,5}$ -Modell mit $\alpha = 30 \text{ cm}^{-1}$ ergab sich eine gute Übereinstimmung. Es muss betont werden, dass beim $\text{ED}_{0,5}$ -Modell der sehr niedrige Wert von α nicht direkt als $\langle \Delta E \rangle_{\text{down}}$ interpretiert werden kann; mit dem herkömmlichen

ED-Modell ($\alpha = 135 \text{ cm}^{-1}$) oder dem SL-Modell ($\Delta E_{\text{SL}} = 150 \text{ cm}^{-1}$) wurden sehr ähnliche Resultate erhalten wie mit dem ED_{0,5}-Modell.

Daraufhin wurde das Mastergleichungsmodell für R_{4,8} modifiziert, indem die Schwingungswellenzahlen, Rotationskonstanten, Tunnelkorrekturen etc. ersetzt wurden. Mit dem für He angepassten $\alpha = 30 \text{ cm}^{-1}$ wurde dann die Druckabhängigkeit im Bereich zwischen 230 und 450 K untersucht. Dabei zeigte sich über einen weiten Bereich eine vernachlässigbare Druckabhängigkeit. Die Abweichung vom Hochdruckgrenzwert betrug z.B. bei 10 mbar höchstens 3%. Die Rechnungen sagen voraus, dass bei niedriger Temperatur die Druckabhängigkeit stärker werden sollte. Im Unterschied zum nicht-deuterierten System ist ein messbarer Druck-Effekt allerdings erst bei Temperaturen $< 200 \text{ K}$ zu erwarten, die wahrscheinlich aus praktischen Gründen (z.B. Dampfdruck der Salpetersäure) schwer realisierbar sind. Das Badgas SF₆ ist ein deutlich effizienterer Stoßpartner als He [171], dasselbe sollte auch für DNO₃ gelten. Daher müsste die Druckabhängigkeit für diese Badgase im untersuchten Temperaturbereich sogar noch kleiner sein. Die experimentellen Befunde von Brown *et al.* [175] (Badgas: He) bestätigen die in dieser Arbeit gefundene Druckunabhängigkeit von $k_{4,8}$. Singleton und Mitarbeiter [178, 179] fanden bei Zimmertemperatur eine leichte Druckabhängigkeit (40 % Erhöhung von $k_{4,8}$ bei Zugabe von 140 mbar SF₆ zu ~2-25 mbar reiner DNO₃), bei 268 und 443 K jedoch *nicht*. Es ist schwierig, diesen Befund vernünftig zu erklären. Es muss jedoch beachtet werden, dass in Ref. [179] zur Auswertung von $k_{4,8}$ eine Korrektur (bis zu 70%) mit Hilfe eines Mechanismus aus potentiellen Nebenreaktionen durchgeführt wurde. Möglicherweise bedingt diese Prozedur einen scheinbaren Druckeffekt bei 297 K.

4.5 Fazit und Ausblick

Die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante $k_{4,0}$ der Reaktion $\text{HNO}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (sowie $\text{DNO}_3 + \text{OD}$, $k_{4,8}$) wurde mit Hilfe von *ab-initio*-, TST- und Mastergleichungsrechnungen charakterisiert und mit aktuellen experimentellen Daten [171, 175, 179, 180] verglichen. Die quantenchemische Untersuchung mit Coupled-Cluster-Rechnungen nach dem CHEAT2-Extrapolations-Schema ergab einen komplexbildenden Mechanismus, wobei die H-Abstraktion über drei verschiedene Übergangszustände verlaufen kann. Ein direkter Abstraktionskanal oder kinetisch signifikante Konkurrenzreaktionen konnten nicht identifiziert werden. Dies steht in Übereinstimmung mit bisherigen theoretischen Studien [163, 164].

Auf Basis des CHEAT2-Potentialdiagramms wurden TST-Rechnungen mit Tunnelkorrektur (WKB-IRC-Methode) durchgeführt, wobei die Näherung des schnellen vorgelagerten Gleichgewichts verwendet wurde. Eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten von Refs. [171, 180] nahe des Hochdrucklimits konnte unter geringfügiger Erhöhung der Schwellenenergien relativ zu $\text{HNO}_3 + \text{OH}$ (+0,6 kJ mol⁻¹) erreicht werden. Tunnelkorrekturen erwiesen sich als unerlässlich für die Beschreibung

der negativen Temperaturabhängigkeit von $k_{4,0}$ und des starken kinetischen Isotopeneffekts. Für die Reaktion $\text{DNO}_3 + \text{OD}$ ergab sich ebenfalls eine gute Übereinstimmung zwischen modellierten und experimentellen Werten [175, 179]. Folgende modifizierte Arrhenius-Ausdrücke beschreiben die Temperaturabhängigkeit der berechneten kanonischen Geschwindigkeitskonstanten:

$$k_{4,0}^{\infty}(T) = 1,25 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \left(\frac{T}{300 \text{ K}} \right)^{10,1} \exp(+4170 \text{ K}/T) \quad (200\text{-}350 \text{ K}),$$

$$k_{4,8}^{\infty}(T) = 1,06 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \left(\frac{T}{300 \text{ K}} \right)^{8,5} \exp(+2790 \text{ K}/T) \quad (200\text{-}450 \text{ K}).$$

Zur Untersuchung der Druckabhängigkeit wurden Mastergleichungsrechnungen durchgeführt, basierend auf $k_i(E)$ aus der RRKM-Theorie und dem SACM. Ohne Parameteranpassung (bis auf Erhöhung der CHEAT2-Schwellenenergien um $+0,45 \text{ kJ mol}^{-1}$) werden die qualitativen Merkmale der empirisch beobachteten Druckabhängigkeit vom Modell wiedergegeben. Allerdings liegt der Übergang vom Nieder- zum Hochdruckgrenzfall in der Theorie bei zu *hohem* Druck, verglichen mit den Experimenten von Dulitz *et al.* [180]. Dadurch ist die quantitative Übereinstimmung nicht befriedigend und lässt sich auch nicht durch Parametervariation oder Austausch des Stoßenergietransfermodells verbessern. Lediglich eine starke Absenkung der Energie des präreaktiven Komplexes vdW1 (um -12 kJ mol^{-1}) beseitigt die Diskrepanz zwischen Modell und Messungen. Allerdings ist eine solch drastische energetische Anpassung einerseits schwer zu rechtfertigen, andererseits bewirkt sie den Zusammenbruch mehrerer Modellannahmen. Eine Eigenwert-Analyse (Methode B, s. Abschn. 3.2.2) zeigte, dass infolgedessen experimentelle Effekte auftreten müssten, die in der Praxis nicht beobachtet wurden.

Im Verlauf intensiver Parameterstudien und Sensitivitätstests wurde eine weitere Möglichkeit gefunden, Theorie und Experiment besser in Einklang zu bringen: die Annahme, dass alle Freiheitsgrade aktiv sind, in Kombination mit einem empirischen Ausdruck für $k_{4,1}(E)$ (ILT) und einer moderaten Anpassung von $E(\text{vdW1})$ um -4 kJ mol^{-1} , resultierten in einer sehr guten Übereinstimmung. Außerdem wurden auf diese Weise keine ungewöhnlichen experimentellen Effekte vorausgesagt. Dieses angepasste Modell diente auch der Untersuchung der Druckabhängigkeit von $k_{4,8}$. Dabei zeigte sich, dass die Reaktion $\text{DNO}_3 + \text{OD}$ im experimentell relevanten Temperaturbereich weitgehend unabhängig vom Druck ist. Dies ist im Einklang mit den Experimenten von Brown *et al.* [175], während die von Singleton *et al.* ausschließlich bei Zimmertemperatur gefundene Druckabhängigkeit [179] nicht bestätigt werden konnte.

Ein Ziel zukünftiger theoretischer Untersuchungen muss es sein, die Gründe für die Abweichung des nicht angepassten Mastergleichungsmodells vom Experiment zu finden. Insbesondere ist bisher unklar, warum die Näherung vollständig aktiver Freiheitsgrade in diesem Fall ein besseres Resultat erbringt als die Unterscheidung zwischen aktiven und inaktiven Freiheitsgrade. Mögliche Ansatzpunkte zur Modell-Verbesse-

rung sind die explizite Berücksichtigung von Anharmonizitäten der inneren Freiheitsgrade und eine genauere (mehrdimensionale) Beschreibung des Tunneleffekts. Auch die Berechnung von $k_{-4.1}(E)$ mit alternativen Modellen sollte in Erwägung gezogen werden, auch wenn die Parameterstudie in dieser Arbeit auf eine geringe Sensitivität von $k_{4.0}(T,P)$ bezüglich der Form von $k_{-4.1}(E)$ hindeutet. Nicht zuletzt wäre auch denkbar, dass nichtstatistische Effekte eine Rolle spielen, da HNO_3 und OH relativ kleine Moleküle mit wenigen niederfrequenten Moden sind, sodass die intramolekulare Energieumverteilung gehemmt sein könnte. In diesem Fall wären molekulardynamische Simulationen des präreaktiven Komplexes notwendig, um die Kinetik adäquat zu beschreiben. Auch die Existenz weiterer Reaktionskanäle lässt sich nicht endgültig ausschließen.

5 Der Einfluss chemischer Aktivierung auf Isomerisierungsreaktionen von Peroxyradikalen im OH-initiierten Isopren-Abbau-Mechanismus

5.1 Einleitung

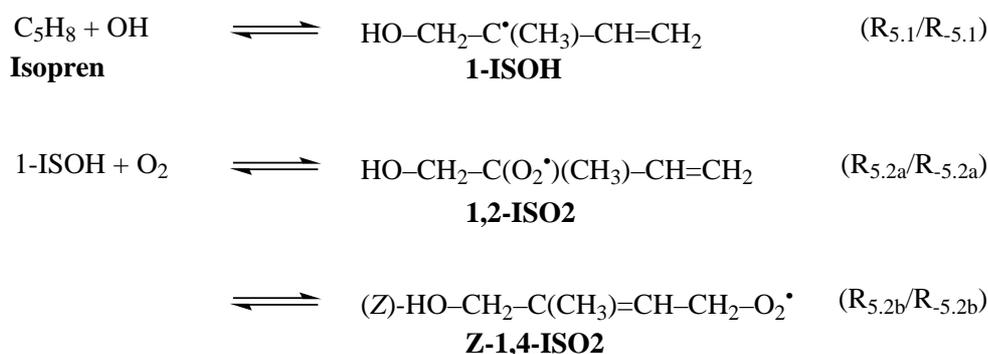
Isopren ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$, C_5H_8) ist eine der wichtigsten biogenen organischen Verbindungen in der Troposphäre. Mit einer Emissionsrate von ca. 500 Tg a^{-1} wird Isopren dabei nur von Methan (ca. 800 Tg a^{-1}) übertroffen [2]. Die Emission von Isopren erhöht die Toleranz vieler Pflanzenarten gegenüber kurzfristigem Hitze-stress, wobei die genauen Mechanismen noch nicht geklärt sind [224]. In jedem Fall ist die Atmosphärenchemie in vielen Waldgebieten durch den oxidativen Abbau von Isopren geprägt, z.B. im Hinblick auf den Ozon-Haushalt [225–228] oder die Bildung sekundärer organischer Aerosole (SOA) [229–232]. Einen Überblick über den Mechanismus des troposphärischen Isopren-Abbaus gibt der Übersichtsartikel von Atkinson und Arey aus dem Jahr 2003 [13], aktuellere Entwicklungen wurden von Whalley *et al.* [233] zusammengefasst. Isopren hat in der Atmosphäre eine Lebensdauer von einigen Stunden, sodass typische Konzentrationen unter 10 ppb liegen [234]. Neben der Reaktion mit dem NO_3 -Radikal, die insbesondere nachts wirksam ist, ist die durch das Hydroxylradikal initiierte Oxidation der wichtigste chemische Abbaupfad:

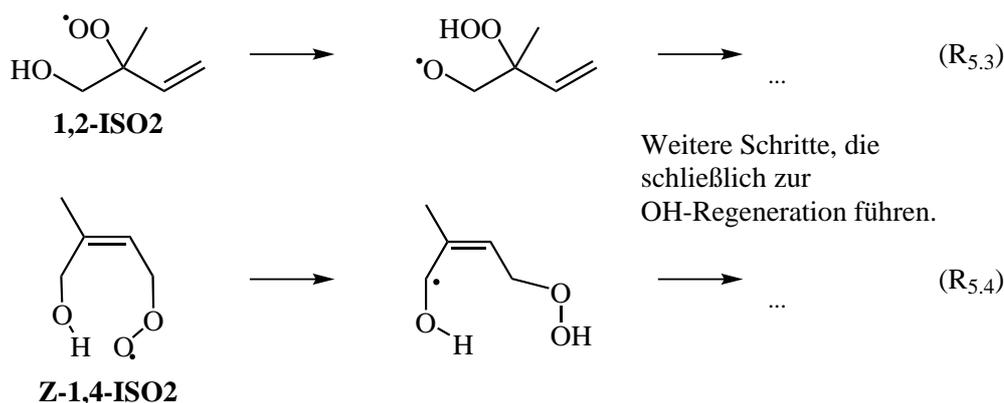


In Abb. 5.1 wird ein Übersichtsschema des „traditionellen“ Isopren+OH-Mechanismus gezeigt. Nach der schnellen Addition eines OH-Radikals an eine der Doppelbindungen ($k(298 \text{ K}) = 1,0 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ [21]) rekombiniert das hydroxysubstituierte Alkylradikal mit molekularem Sauerstoff unter Bildung eines Peroxyradikals. Dieses reagiert in bimolekularen Folgeschritten vor allem mit NO , HO_2 oder anderen Peroxyradikalen. In anthropogen geprägten Gegenden mit stickoxidbelasteter Luft ist dabei vor allem die Reaktion mit NO zu NO_2 und einem Alkoxyradikal relevant. Die Photolyse des Stickstoffdioxids unter Bildung von NO und $\text{O}(^3\text{P})$ ist eine der wichtigsten Quellen von Ozon in der Troposphäre [2].

Ein Überblick vorgeschlagener atmosphärischer Isopren-Mechanismen findet sich z.B. in den Arbeiten von Archibald *et al.* [236] und Squire *et al.* [237]. Einer der umfassendsten Mechanismen ist der MASTER CHEMICAL MECHANISM von Jenkin *et al.* [238] mit ca. 600 Spezies und nahezu 2000 Reaktionen. Daneben gibt es reduzierte Mechanismen wie den MAINZ ISOPRENE MECHANISM 2 von Taraborelli *et al.* [239]. Die wesentlichen Aspekte der Isopren-Chemie in besiedelten Gebieten (mittlere bis hohe $[\text{NO}_x]$) sind mittlerweile relativ gut verstanden. Zahlreiche Feldstudien in entlegenen, stark bewaldeten Gebieten zeigten jedoch signifikante Diskrepanzen zwischen modellierten und gemessenen OH-Konzentrationen. Zu diesen Messkampagnen gehörten beispielsweise PROPHET in Michigan, USA [240], GABRIEL im Amazonas-Regenwald [241, 242], PRIDE im chinesischen Perlfuss-Delta [243] und OP3 in Borneo [17]. Da diese Diskrepanzen vor allem in isoprenreichen, NO_x -armen Gebieten gefunden wurden, liegt die Vermutung nahe, dass es im Isopren-Mechanismus OH-regenerierende Pfade gibt, die vor allem in unverschmutzter Luft wirksam sind. Solche Pfade würden den effektiven Verbrauch des Hydroxylradikals durch Isopren vermindern und damit die Oxidationsfähigkeit der Atmosphäre aufrecht erhalten.

Peeters und Mitarbeiter [244–246] sowie da Silva *et al.* [247] schlugen Reaktionskanäle vor, die eine solche OH-Regeneration erklären könnten. Dabei handelt es sich um 1,5- bzw. 1,6-H-Verschiebungen in bestimmten Isomeren der intermediären Peroxyradikale. Da diese unimolekularen Reaktionen in Konkurrenz zur bimolekularen Reaktion mit NO stehen (s.o.), sollten sie vor allem in Regionen mit niedrigen NO-Konzentrationen eine Rolle spielen. Die Schlüsselschritte des kinetisch günstigsten mechanistischen Zweigs sind in folgendem Schema dargestellt; Information zu weiteren Isomeren und Folgereaktionen der Primärprodukte können z.B. Ref. [244] entnommen werden.





Während R_{5.3} nach dem Zerfall des zunächst gebildeten, instabilen Hydroperoxy-alkoxyradikals direkt OH produziert, sind bei R_{5.4} weitere, teils photochemische Schritte notwendig [248, 249]. Für die Signifikanz dieses sogenannten LEUVEN ISOPRENE MECHANISM (LIM) sprechen neben globalen Modellierungen [250–252] auch Smogkammer-Experimenteⁱ [253, 254]. In einer kürzlich erschienenen Publikation von Peeters *et al.* [249] wurden zum LIM neue quantenchemische Rechnungen auf einem höheren Theorieniveau sowie entsprechende kinetische Daten veröffentlicht.

Im Zusammenhang mit dem LIM ist die Fragestellung interessant, ob für die intermediären Alkyl- bzw. Peroxyradikale die chemische Aktivierung eine Rolle spielt. Falls dies der Fall wäre, könnten die unimolekularen Reaktionen R_{5.3} und R_{5.4} aufgrund der gespeicherten inneren Energie schneller ablaufen als in einem thermischen Ensemble von Molekülen. Eine Besonderheit im Isopren-Mechanismus ist die Existenz von zwei aufeinanderfolgenden Additionsschritten, die potentiell zu einer „doppelten chemischen Aktivierung“ führen können. In der Regel wird bei der Bildung eines Peroxyradikals durch die Addition von O₂ an ein Alkylradikal R' vorausgesetzt, dass beide Edukte in einer thermischen Verteilung vorliegen. Lediglich die Reaktionsenthalpie der exothermen O₂-Addition (zuzüglich der thermischen Energien der Reaktanten) kann dann in Form von innerer Energie in RO₂' auftreten. Dieser Fall wird im Folgenden als „einfache chemische Aktivierung“ bezeichnet. Wird jedoch R' selbst in einer exothermen Reaktion gebildet und durch die schnelle Reaktion mit O₂ abgefangen, bevor es durch Stöße vollständig thermalisiert ist, ist eine quasi-doppelte Aktivierung denkbar. Ein Teil der RO₂'-Population hat dann die Beiträge aus *beiden* Reaktionsenthalpien in seinen Rotations-Schwingungs-Freiheitsgraden gespeichert. Ein Beispiel für diesen Mechanismus ist die Reaktion Ethin + OH + O₂, bei der die Produktausbeuten entscheidend durch die nichtthermischen Populationen von R' und RO₂' bestimmt werden [255]. Weitere atmosphärenchemisch relevante Fallbeispiele für den Einfluss von chemisch aktivierten Peroxyradikalen sind in Ref. [256] zusammengestellt.

Bezüglich der Rolle der chemischen Aktivierung im LIM finden sich in der Literatur unterschiedliche Ansichten. Peeters *et al.* schätzten ab, dass unter atmosphärischen

ⁱSmogkammern sind isolierte künstliche Reaktionssysteme, in denen gezielt einzelne atmosphärenchemische Prozesse simuliert werden können.

Bedingungen eine vollständige Stoßstabilisierung der Radikale stattfindet [244]. Im Gegensatz dazu argumentierten da Silva *et al.* [247, 257], dass $R_{5.3}$ durch chemische Aktivierung beschleunigt werden könnte. Insbesondere wird dort diskutiert, dass eine wiederholte O_2 -Dissoziation von RO_2^{\cdot} und Addition an R^{\cdot} (mehrfache $R_{5.2}$ - $R_{5.2}$ -Zyklen) die chemische Aktivierung verstärken könnte. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Frage nach dem Einfluss einfacher oder doppelter chemischer Aktivierung mit Hilfe von gekoppelten Mastergleichungen zu klären und kinetische Informationen zu den unimolekularen Reaktionen zu erhalten.

Entsprechende Vorarbeiten zu diesem Thema existierten in Form der vorangegangenen Diplomarbeit des Autors [235]. Dort waren insbesondere die Grenzfälle einfacher und doppelter Aktivierung von Interesse. Im Rahmen der Arbeiten zu dieser Dissertation wurde die Studie aus der Diplomarbeit erheblich erweitert. Zunächst wurden die spezifischen Geschwindigkeitskonstanten von $R_{5.1}$ und $R_{5.2a/b}$ durch Anpassung des SACM-Parameters α/β an bekannte experimentelle Daten neu berechnet (zuvor auf „Standardwert“ gesetzt, siehe Abschn. 3.3.2). Des Weiteren konnte mit zusätzlichen zeitabhängigen Mastergleichungsrechnungen die Anwendbarkeit der quasistationären Näherung verifiziert werden. Die Ergebnisse sind bereits veröffentlicht [256].

Im weiteren Verlauf erfolgte die Implementierung der aktualisierten quantenchemischen Daten von Peeters *et al.* [249] in das Modell. Außerdem wurde ein gekoppeltes Mastergleichungsmodell konzipiert, das die Reversibilität der O_2 -Additionen $R_{5.2a/b}$ berücksichtigt. Diese Kopplungsmethode wird im weiteren Verlauf vereinfachend als „reversible Kopplung“ abgekürzt. Sie impliziert auch eine modifizierte Schnittstelle zwischen den Mastergleichungen, die mit dem Prinzip des detaillierten Gleichgewichts kompatibel ist und auf den Überlegungen von Green *et al.* [67] basiert. Das in dieser Arbeit entwickelte iterative Verfahren erlaubt die Lösung des reversibel gekoppelten Systems von Mastergleichungen. Die im Folgenden dargestellten Ergebnisse schließen alle hier beschriebenen Änderungen im Vergleich zu Ref. [235] und [256] ein. Gleichwohl werden auch die Ergebnisse aus den vereinfachten Grenzfällen doppelter und einfacher Aktivierung diskutiert, um die Auswirkungen der reversiblen Kopplung zu veranschaulichen.

5.2 Methodik

5.2.1 Charakterisierung der Potentialfläche

In Abb. 5.2 ist das Potentialdiagramm des Reaktionssystems schematisch dargestellt. In dieser Arbeit wurde nur die Reaktionssequenz betrachtet, die mit der OH-Addition in 1-Position von Isopren beginnt. Dieser Reaktionspfad ist mit einer relativen Ausbeute von ca. 60% [258, 259] kinetisch begünstigt. Auf diese Weise konnten die wesentlichen kinetischen Merkmale erfasst werden, ohne dass die Analyse durch zusätzliche Isomere unnötig kompliziert wurde. Für den zweiten Schritt, die Addition von O_2 , wurden die beiden von 1-ISOH zugänglichen ISO2-Isomere berücksichtigt, die eine 1,5-H-

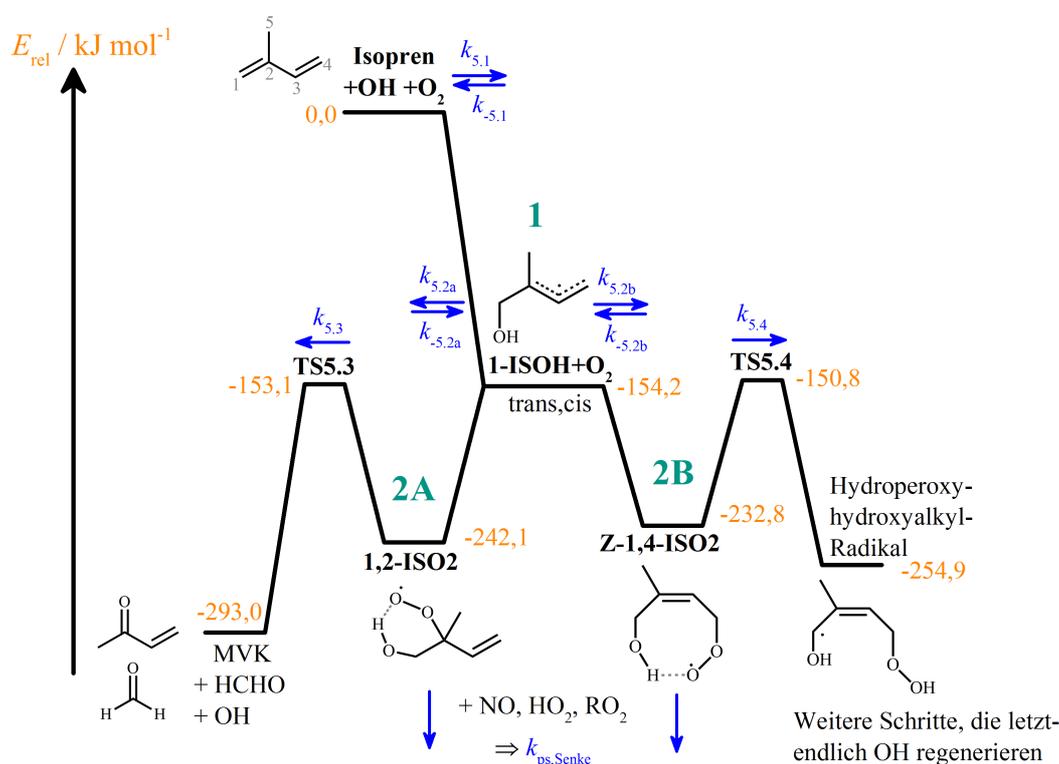


Abbildung 5.2: Schematisches Potentialdiagramm für die Anfangsschritte der Isopren-Oxidation. Die relativen Energien (inkl. ZPVE-Korrektur aus M06-2X/6-311++G(3df,2p)-Rechnungen) auf CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//QCISD/6-311G(d,p)-Niveau wurden von Peeters *et al.* [249] übernommen, mit Ausnahme der Reaktionsenergien $\Delta_R E_{5.1}$ und $\Delta_R E_{5.3}$, die im Rahmen dieser Arbeit mit Rechnungen auf dem selben Theorieniveau ergänzt wurden.

Verschiebung (1,2-ISO2) bzw. eine 1,6-H-Verschiebung (Z-1,4-ISO2) eingehen können. Als Basis für die relativen Energien der stationären Punkte diente die aktuelle quantenchemische Studie von Peeters *et al.* [249] auf CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//QCISD/6-311G(d,p)-Niveau. Die Reaktionsenergie $\Delta_R E_{5.1}$ des Anfangsschrittes, die für die *thermische* Zersetzung der Peroxyradikale nicht relevant ist, ist in Ref. [249] nicht angegeben. Für die gekoppelte Mastergleichungsstudie in dieser Arbeit ist $\Delta_R E_{5.1}$ jedoch wichtig, sodass zusätzliche Rechnungen auf dem selben Theorieniveau durchgeführt wurden. Die anfänglichen Geometrieoptimierungen und Normalkoordinaten-Analysen (M06-2X/6-311++G(3df,2p) sowie die QCISD/6-311G(d,p)-Optimierungen erfolgten mit dem Programmpaket GAUSSIAN 09 [195]. Die Einzelpunkt-Rechnungen (CCSD(T)/aug-cc-pVTZ) wurden mit MOLPRO 2012.1 [202] durchgeführt. Damit resultierte eine Additionsenergie von $\Delta_R E_{5.1} = -154,2 \text{ kJ mol}^{-1}$. Zur Vervollständigung des Potentialdiagramms wurde mit der gleichen Methode die Reaktionsenergie $\Delta_R E_{5.3} = -50,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ für die 1,5-H-Verschiebung bestimmt (s. Abb. 5.2), auch wenn sie im vorliegenden kinetischen Modell nicht benötigt wurde.

5.2.2 Mastergleichungsmodell

5.2.2.1 Berechnung spezifischer Geschwindigkeitskonstanten

Die spezifischen Geschwindigkeitskonstanten $k(E)$ wurden mit Hilfe der statistischen Reaktionstheorie (s. Abschn. 3.3, Gl. (3.70) bzw. (3.76)) berechnet. Zur Zählung der Zustandsdichten bzw. Summen der Zustände wurde die Drehimpulsquantenzahl $J = 42$ verwendet, die dem thermischen Mittelwert von Isopren bei $T = 298$ K entspricht. Um den Einfluss des Drehimpulsbeitrags aufgrund der OH- bzw. O₂-Addition [50] zu überprüfen, wurden probeweise Rechnungen mit $J = 42 \pm 20$ durchgeführt, wobei keine signifikante Änderung der berechneten Geschwindigkeitskonstanten und Verzweigungsverhältnisse resultierte. Den Schwellenenergien $E_{0(j)}$ der einzelnen Kanäle lag das Potentialdiagramm in Abb. 5.2 zugrunde. Schwingungswellenzahlen, Rotationskonstanten und Torsionspotentialkurven wurden durch DFT-Rechnungen auf B3LYP/6-311++G(d,p)-Niveau erhalten, welche im Verlauf der vorangegangenen Diplomarbeit durchgeführt wurden [235]. Die entsprechenden Daten sind in den ergänzenden elektronischen Informationen von Ref. [256] aufgeführt.

Für die spezifischen Geschwindigkeitskonstanten der 1,5- bzw. 1,6-H-Verschiebungen (R_{5.3} und R_{5.4}), die jeweils durch ausgeprägte Barrieren entlang ihrer Reaktionskoordinaten gekennzeichnet sind, wurde die RRKM-Theorie (s. Abschn. 3.3.1) eingesetzt. Die Tunnel-Korrektur erfolgte mit der WKB-IRC-Näherung (s. Abschn. 3.3.4). Die Berechnung der Transmissionskoeffizienten basierte auf einer Interpolation der von Peeters und Mitarbeitern veröffentlichten IRC-Kurven [244, 246] mit kubischen Polynomzügen (engl. *cubic splines*). Die IRC-Kurven aus [244, 246] sind aus B3LYP/6-31+G(d,p)-Geometrien und CBS-QB3 Einzelpunkt-Energien konstruiert.

Für die Dissoziationsreaktionen ohne ausgeprägtes Potentialmaximum entlang ihrer Reaktionskoordinate (R_{-5.1}, R_{-5.2a} und R_{-5.2b}), wurde das vereinfachte SACM verwendet (s. Abschn. 3.3.2). Der SACM-Interpolationsparameter α/β wurde an die thermischen Rekombinations-Geschwindigkeitskonstanten bei 298 K angepasst [85]. Folgende Geschwindigkeitskonstanten wurden verwendet [244]: $k_{5.1}(298 \text{ K}) = 6,0 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (aus der von Atkinson *et al.* empfohlenen Geschwindigkeitskonstante $k_{5.1,\text{gesamt}} = 1,0 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ für die globale OH-Addition [21] und einer Ausbeute von 60% für 1-ISOH [258, 259]), $k_{5.2a}(298 \text{ K}) = 1,5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ und $k_{5.2b}(298 \text{ K}) = 7 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [244]. Mit diesem Ansatz ergab sich $\alpha/\beta = 0,32$ für $k_{-5.1}$, $\alpha/\beta = 0,30$ für $k_{-5.2a}$ und $\alpha/\beta = 0,28$ für $k_{-5.2b}$.

Sowohl bei den RRKM- als auch bei den SACM-Rechnungen wurden die inneren Freiheitsgrade als harmonische Oszillatoren (HO) behandelt, wobei die DFT-Schwingungswellenzahlen mit dem Faktor 0,97 skaliert wurden [199]. Eine Ausnahme waren Torsionsschwingungen um C–O- und C–C-Bindungen (mit Bindungsordnung <2). Deren Beschreibung als eindimensionale gehinderte innere Rotatoren (1D-GIR) erfolgte in Analogie zu Ref. [94] (siehe auch Abschn. 3.3.3). Die zugrundeliegenden relaxierten Koordinaten-Scans basierten wiederum auf B3LYP/6-311++G(d,p)-Rechnungen [235, 256]. Für die RRKM-Rechnungen konnten die GIR-Korrekturen direkt

auf $\rho(E)$ und $W^\ddagger(E)$ angewendet werden (s. Abschn. 3.3.3). Im vereinfachten SACM konnte die Korrektur nur in $\rho(E)$ direkt berücksichtigt werden, da für die Übergangsregion zwischen Reaktant und Produktfragmenten keine verlässlichen Daten zu den Hinderungspotentialen verfügbar sind. Stattdessen wurde die Anzahl offener Kanäle $W_{\text{oK}}(E)$ zunächst mit Hilfe des herkömmlichen Interpolationsschemas [84,90] berechnet. Anschließend wurde $W_{\text{oK}}(E)$ mit einem Korrekturfaktor $f_{\text{kor}}(E) = W_{\text{frag,GIR}}(E)/W_{\text{frag,HO}}(E)$ multipliziert, welcher aus der Summe der Zustände der vollständig separierten Produkte in der GIR- bzw. HO-Näherung bestimmt wurde. Damit wurde der Einfluss der inneren Rotatoren auf den Übergangsbereich zwischen Edukt und Produkten und damit auf die Anzahl offener Reaktionskanäle durch den Einfluss auf die freien Fragmente approximiert. Diese Näherung erscheint aufgrund der niedrigen Temperaturen unter atmosphärischen Bedingungen gerechtfertigt, da bei geringen Überschussenergien die Kanalmaxima eher auf Seiten der separierten Fragmente liegen.

5.2.2.2 Aufstellung und Kopplung der Mastergleichungen

Als Maximalenergie für die Mastergleichungen wurde für 1-ISOH 25000 cm^{-1} gewählt, die entsprechenden Maximalenergien für 1,2-ISO2 bzw. Z-1,4-ISO2 ergeben sich durch Addition des Betrags der O_2 -Rekombinationsenergien zu diesem Wert (s. Abb. 5.2). Als Modell für die Stoßübergangswahrscheinlichkeiten fand das SL-Modell unter Berücksichtigung des detaillierten Gleichgewichts Verwendung (s. Abschn. 3.2.3.3). Die SL-Schrittweite ΔE_{SL} , die der mittleren übertragenen Energie pro stabilisierendem Stoß entspricht, wurde als variabler Parameter behandelt. In dieser Studie wurden Rechnungen mit $\Delta E_{\text{SL}} = 50, 100$ und 200 cm^{-1} durchgeführt, sodass ein vernünftiger Parameterbereich für Stöße von mittelgroßen oxygenierten Kohlenwasserstoffen mit N_2 und O_2 abgedeckt sein sollte [25, 32]. Für die Berechnung der Stoßfrequenz ω wurden die Lennard-Jones-Parameter von 2-Methyl-1-butanol als Stellvertreter für die intermediären Radikale des Isopren-Abbaus herangezogen. Nach der empirischen Methode von Stiel und Thodos [57] ergaben sich aus den kritischen Daten von 2-Methyl-1-butanol [260] $\epsilon/k_{\text{B}} = 520 \text{ K}$ und $\sigma = 5,42 \text{ \AA}$. In Kombination mit den LJ-Parametern von N_2 bzw. O_2 [54] resultierte sowohl für das Isopren-OH-Addukt als auch die Isopren-OH- O_2 -Addukte eine Stoßfrequenz von $\omega \approx 1,2 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1} \cdot P/\text{bar}$ in Luft bei 298 K.

Für die drei in Abb. 5.2 dargestellten Potentialminima (**1**, **2A** und **2B**) wurde jeweils eine Mastergleichung aufgestellt und gelöst. Subsystem **1** entspricht 1-ISOH, das als *eine* Spezies mit einer gehinderten inneren Rotation um die C2–C3-Achse behandelt wurde. Diese Rotation repräsentiert die energetisch zugängliche cis-trans-Isomerisierung mit einer Potentialbarriere von $64,0 \text{ kJ mol}^{-1}$. Neben dem Eingangskanal $\text{R}_{5,1}$ und der unimolekularen Rückreaktion $\text{R}_{-5,1}$ waren auch die bimolekularen O_2 -Additions-Kanäle $\text{R}_{5,2a}$ und $\text{R}_{5,2b}$ in der Mastergleichung von **1** berücksichtigt; ein dritter Additionskanal mit einem Beitrag $< 10\%$ [244] wurde vernachlässigt. Die O_2 -Additionen waren durch eine Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung

$k_{5.2,ps}(E) = [k_{5.2a}(E) + k_{5.2b}(E)] [O_2]$ repräsentiert. Auf die Berechnung der E -abhängigen Geschwindigkeitskonstanten für die Assoziationsreaktionen mit Hilfe des detaillierten Gleichgewichts wird in Abschn. 5.2.2.3 näher eingegangen. Im Fall der reversiblen Kopplung waren in dieser Mastergleichung zusätzlich die Dissoziationsreaktionen $R_{-5.2a}$ und $R_{-5.2b}$, die 1-ISOH (+O₂) zurückbilden, implementiert. Das Lösungsverfahren für diesen Fall ist in Abschn. 5.2.3 dargestellt. Die Eingangsverteilung $\tilde{f}_{5.1}(E)$ aufgrund der Anfangsreaktion wurde mit Gl. (3.53) berechnet, also unter der Annahme thermischer Edukte Isopren + OH.

Die Teilsysteme **2A** und **2B** entsprechen den Peroxyradikalen 1,2-ISO2 und Z-1,4-ISO2. In beiden Fällen wurden die Bildungsreaktionen ($R_{5.2a}$ bzw. $R_{5.2b}$), deren unimolekulare Rückreaktionen ($R_{-5.2a}$ bzw. $R_{-5.2b}$) sowie die Isomerisierungsreaktionen ($R_{5.3}$ bzw. $R_{5.4}$) einbezogen. Zusätzlich wurden bimolekulare Folgeschritte (z.B. mit NO, RO₂, HO₂) durch eine Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung $k_{ps,Senken}$ berücksichtigt, die als variabler Parameter fungierte. Die Intermediate 1,2- und Z-1,4-ISO2 werden jeweils durch eine Assoziationsreaktion eines thermischen (O₂) mit einem nichtthermischen Vorläufermolekül (1-ISOH) gebildet, was bei der Berechnung der entsprechenden Eingangsverteilungen berücksichtigt werden muss. In Ref. [256] wurde dafür die Annahme verwendet, dass sich die Eingangsverteilung von **2A** bzw. **2B** näherungsweise durch eine Verschiebung der quasistationären 1-ISOH-Population um $|\Delta_R E_{5.2a/b}| + \langle E \rangle (O_2)$ darstellen lässt (siehe auch Abschn. 3.2.3.4, Gl. (3.68)). Diese Näherung hatte sich für das Szenario „Doppelte Aktivierung“ bewährt. Bei der reversiblen Kopplung zeigte sich allerdings, dass für die Eingangsverteilung eine Näherung nötig ist, die mit dem Prinzip des detaillierten Gleichgewichts kompatibel ist. Ansonsten resultierten physikalisch nicht sinnvolle Artefakte in den Molekülverteilungen. Daher wurde in dieser Arbeit das in Abschn. 3.2.3.4 (Gl. (3.60)) beschriebene Verfahren nach Green und Robertson [67] angewendet. Details zur Implementierung sind in Abschn. 5.2.2.3 gegeben.

In allen drei Teilsystemen erfolgte die Lösung der Mastergleichung gemäß Methode A (s. Abschn. 3.2.2) unter der Annahme des finalen quasistationären Zustands (FSS). Bezüglich der Zeitskalen der quasistationären Regimes sei auf die Ergebnisse der zeitabhängigen Rechnungen in Abschn. 5.3.1 verwiesen.

Im Folgenden ist die Vorgehensweise für die drei betrachteten Szenarien dargestellt:

Doppelte Aktivierung In diesem Szenario wurde die Reversibilität der O₂-Addition vernachlässigt, d.h. $R_{-5.2a}$ und $R_{-5.2b}$ gingen nicht in die Mastergleichung für **1** ein. Bei dieser unidirektionalen Kopplung wurde zuerst die Mastergleichung für **1** gelöst und auf Basis der resultierenden FSS-Population die Eingangsverteilungen für **2A** und **2B** berechnet (s. nächster Abschnitt). Danach erfolgte die Lösung der Mastergleichungen für diese beiden Teilsysteme.

Einfache Aktivierung Dieses Szenario basiert auf der Annahme, dass eine vollständige Stoßstabilisierung von 1-ISOH gegeben ist, sodass diese Spezies in einer thermischen Verteilung vorliegt. Eine Mastergleichung für **1** musste demnach nicht gelöst werden. Stattdessen wurde für die Eingangsverteilungen von **2A**

und **2B** jeweils Gl. (3.53) verwendet; anschließend wurden die entsprechenden ungekoppelten Mastergleichungen gelöst.

Reversible Kopplung In diesem Szenario wird weder die Irreversibilität der O_2 -Addition noch die vollständige Stoßstabilisierung von 1-ISOH vorausgesetzt. Die Eingangsverteilungen der Mastergleichungen von **1**, **2A** und **2B** sind hier von den Lösungen der jeweils anderen Gleichungen abhängig. Daher wurde für die Lösung des gekoppelten Systems ein iteratives Verfahren (Abschn. 5.2.3) konzipiert und angewendet.

5.2.2.3 Schnittstelle zwischen den gekoppelten Mastergleichungen

Wie zuvor erwähnt, müssen die Eingangsverteilungen aufgrund der O_2 -Dissoziationen bzw. -Assoziationen das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts erfüllen. Zu diesem Zweck wurde das in Abschn. 3.2.3.4 eingeführte Verfahren übernommen. Zunächst wurden die Anfangs- und Ziel-Energie-spezifischen Flusskoeffizienten κ für die Dissoziation berechnet.ⁱⁱ

$$\kappa_{-5.2a}(E_1, E_{2A}) = k_{-5.2a}(E_{2A})p_{-5.2a}(E_1, E_{2A}), \quad (5.1)$$

mit den spezifischen Geschwindigkeitskonstanten $k_{-5.2a}(E_{2A})$ der Dissoziation (aus SACM) und der Wahrscheinlichkeitsdichte $p_{-5.2a}(E_1, E_{2A})$, mit der ein Übergang von 1,2-ISO2 mit der Energie E_{2A} zu 1-ISOH mit der Energie E_1 beschrieben wird. Die statistische Näherung gemäß Gl. (3.57) und (3.62) diene zur Berechnung von $p_{-5.2a}$ (mit A: 1,2-ISO2, B: 1-ISOH, C: O_2). Die entsprechenden Koeffizienten $\kappa_{5.2a,ps}$ (pseudo-erster Ordnung) für die bimolekulare Assoziationsreaktion ließen sich dann über das detaillierte Gleichgewicht bestimmen (Gl. (3.63) und (3.64)):

$$\begin{aligned} \kappa_{5.2a,ps}(E_{2A}, E_1; T) &= k_{5.2a,ps}(E_1; T)p_{5.2a}(E_{2A}, E_1; T) \\ &= \kappa_{-5.2a}(E_1, E_{2A})K_{5.2a,ps}^{(eq)}(T) \frac{\tilde{n}_{2A}^{(eq)}(E_{2A}; T)}{\tilde{n}_1^{(eq)}(E_1; T)}, \end{aligned} \quad (5.2)$$

mit der Pseudo-Gleichgewichtskonstanten

$$K_{5.2a,ps}^{(eq)}(T) = K_{5.2a}^{(eq)}(T) \cdot [O_2] = \frac{[1,2-ISO2]_{eq}}{[1-ISOH]_{eq}} = \frac{k_{5.2a}^{\infty}(T)}{k_{-5.2a}^{\infty}(T)} [O_2], \quad (5.3)$$

und den normierten Boltzmann-Verteilungen $\tilde{n}_j^{(eq)}$. Zugleich war damit auch ein Ausdruck für die spezifische Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung der Asso-

ⁱⁱIm Folgenden sind lediglich die Ausdrücke für die Reaktionen $R_{5.2a}/R_{-5.2a}$ angegeben, die Ausdrücke gelten jedoch analog für $R_{5.2b}/R_{-5.2b}$.

Die Flusskoeffizienten κ sind nicht zu verwechseln mit dem Transmissionskoeffizienten der Tunnelung.

ziationsreaktion gegeben (Gl. (3.63)), die für das Aufstellen der Mastergleichung von **1** benötigt wurde:ⁱⁱⁱ

$$k_{5.2a,ps}(E_1) = k_{5.2a}(E_1)[O_2] = \frac{K_{5.2a,ps}^{(eq)}}{\tilde{n}_1^{(eq)}(E_1)} \int_0^\infty \kappa_{-5.2a}(E_1, x) \tilde{n}_{2A}^{(eq)}(x) dx. \quad (5.4)$$

$K_{5.2a}^{(eq)}$ wurde dabei dem SACM-Programm entnommen [69], wobei dort die herkömmlichen Beziehungen aus der statistischen Thermodynamik [218] implementiert sind. Die Eingangsverteilung für **1** aus der Dissoziation $R_{-5.2a}$ wird durch Integration von $\kappa_{-5.2a}$ über die normierte Verteilung von **2A** und anschließende Normierung erhalten:

$$f_{-5.2a}^\dagger(E_1) = \int_0^\infty \kappa_{-5.2a}(E_1, x) \tilde{n}_{2A}(x) dx, \quad (5.5)$$

$$\tilde{f}_{-5.2a}(E_1) = \frac{f_{-5.2a}^\dagger(E_1)}{\int_0^\infty f_{-5.2a}^\dagger(y) dy}. \quad (5.6)$$

Entsprechend lässt sich die Eingangsverteilung für **2A** aufgrund der Assoziationsreaktion $R_{5.2a}$ berechnen:

$$f_{5.2a}^\dagger(E_{2A}) = \int_0^\infty \kappa_{5.2a,ps}(E_{2A}, x) \tilde{n}_1(x) dx, \quad (5.7)$$

$$\tilde{f}_{5.2a}(E_{2A}) = \frac{f_{5.2a}^\dagger(E_{2A})}{\int_0^\infty f_{5.2a}^\dagger(y) dy}. \quad (5.8)$$

In diskretisierter Form lassen sich die Gleichungen (5.5) und (5.7) folgendermaßen schreiben:

$$\mathbf{F}_{-5.2a}^\dagger = \mathbf{K}_{-2a} \tilde{\mathbf{N}}_{2A}, \quad (5.9)$$

$$\mathbf{F}_{5.2a}^\dagger = \mathbf{K}_{2a} \tilde{\mathbf{N}}_1, \quad (5.10)$$

wobei die Matrixelemente folgendermaßen definiert sind:

$$(\mathbf{K}_{-2a})_{ij} = \kappa_{-5.2a}(E_i, E_j) \delta E, \quad (5.11)$$

$$(\mathbf{K}_{2a})_{ij} = \kappa_{5.2a,ps}(E_i, E_j) \delta E. \quad (5.12)$$

5.2.3 Iterative Lösung bei Kopplung mit Reversibilität

Die resultierende Mastergleichung für Teilsystem **1** unter Berücksichtigung der Reversibilität der O_2 -Addition lautet in der Schreibweise finiter Differenzen:

$$\frac{d}{dt} \mathbf{N}_1(t) = R_{5.1} \tilde{\mathbf{F}}_{5.1} + R_{-5.2a} \tilde{\mathbf{F}}_{-5.2a} + R_{-5.2b} \tilde{\mathbf{F}}_{-5.2b} - \mathbf{J}_1 \mathbf{N}_1(t). \quad (5.13)$$

ⁱⁱⁱDie implizite T -Abhängigkeit der Größen wurde zur Vereinfachung in der Notation weggelassen.

Dabei ist $\mathbf{N}_1(t)$ die zeitabhängige Energieverteilung von 1-ISOH, $R_{5,1}$ die Reaktionsgeschwindigkeit der Anfangsreaktion Isopren + OH, und $R_{-5,2a}$ und $R_{-5,2b}$ sind die Geschwindigkeiten der Dissoziationen von 1,2-ISO2 und Z-1,4-ISO2 zu 1-ISOH + O₂. Die Vektoren $\tilde{\mathbf{F}}_i$ bezeichnen die normierten Eingangsverteilungen für die jeweiligen Reaktionen. Die Matrix \mathbf{J}_1 enthält die Stoßübergangswahrscheinlichkeiten für 1-ISOH sowie die spezifischen Geschwindigkeitskonstanten aller Reaktionen, die 1-ISOH verbrauchen, d.h. $k_{-5,1}(E) + k_{5,2a,ps}(E) + k_{5,2b,ps}(E)$. Wenn sich ein quasistationärer Zustand bezüglich [1-ISOH], [1,2-ISO2] und [Z-1,4-ISO2] eingestellt hat, sind $R_{-5,2a}$ und $R_{-5,2b}$ Konstanten. Die Geschwindigkeit der Anfangsreaktion $R_{5,1}$ wird ebenfalls als zeitunabhängig angenommen. Nach Normierung der einzelnen Reaktionsflüsse in Gl. (5.13) auf $R_{5,1}$ kann diese umgeschrieben werden als:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \frac{\mathbf{N}_1(t)}{R_{5,1}} &= \mathbf{F}_{1,\text{eff}} - \mathbf{J}_1 \frac{\mathbf{N}_1(t)}{R_{5,1}}, \text{ mit} \\ \mathbf{F}_{1,\text{eff}} &= \tilde{\mathbf{F}}_{5,1} + \frac{R_{-5,2a}}{R_{5,1}} \tilde{\mathbf{F}}_{-5,2a} + \frac{R_{-5,2b}}{R_{5,1}} \tilde{\mathbf{F}}_{-5,2b}. \end{aligned} \quad (5.14)$$

Die stationäre Lösung ist dann durch einfache Matrixinversion zugänglich:

$$\frac{\mathbf{N}_1^{\text{SS}}}{R_{5,1}} = \mathbf{J}_1^{-1} \mathbf{F}_{1,\text{eff}}. \quad (5.15)$$

Teilsystem **2A** wird durch die folgende Mastergleichung beschrieben:

$$\frac{d}{dt} \mathbf{N}_{2A}(t) = R_{5,2a} \tilde{\mathbf{F}}_{5,2a} - \mathbf{J}_{2A} \mathbf{N}_{2A}(t), \quad (5.16)$$

wobei die Bedeutung der Symbole analog zu denen in Gl. (5.13) ist. Neben $k_{-5,2a}(E)$ und $k_{5,3}(E)$ für die unimolekularen Zersetzungsreaktionen enthält \mathbf{J}_{2A} einen energieunabhängigen Term $k_{ps,\text{Senken}}$, um den Verbrauch von 1,2-ISO2 durch bimolekulare Reaktionen mit Spezies wie NO, HO₂ oder RO₂ zu berücksichtigen [249]. Der Absolutwert von $k_{ps,\text{Senken}}$ ist von der atmosphärischen Zusammensetzung abhängig und wurde in dieser Arbeit als variabler Parameter behandelt. Die stationäre Lösung von Gl. (5.16) lautet:

$$\frac{\mathbf{N}_{2A}^{\text{SS}}}{R_{5,2a}} = \mathbf{J}_{2A}^{-1} \tilde{\mathbf{F}}_{5,2a}. \quad (5.17)$$

Subsystem **2B** kann vollkommen analog behandelt werden, sodass die folgende Mastergleichung und deren stationäre Lösung resultieren:

$$\frac{d}{dt} \mathbf{N}_{2B}(t) = R_{5,2b} \tilde{\mathbf{F}}_{5,2b} - \mathbf{J}_{2B} \mathbf{N}_{2B}(t), \quad (5.18)$$

$$\frac{\mathbf{N}_{2B}^{\text{SS}}}{R_{5,2b}} = \mathbf{J}_{2B}^{-1} \tilde{\mathbf{F}}_{5,2b}. \quad (5.19)$$

Die Eingangsverteilungen $\tilde{\mathbf{F}}_{5,2a}$ und $\tilde{\mathbf{F}}_{5,2b}$ in Gl. (5.16) und (5.18) sind abhängig von der quasistationären Verteilung in Subsystem **1**, sodass Gl. (5.14) vor (5.16) und

(5.18) gelöst werden muss. Allerdings gehen die Größen $\tilde{\mathbf{F}}_{-5.2a}$, $\tilde{\mathbf{F}}_{-5.2b}$, $R_{-5.2a}/R_{5.1}$ und $R_{-5.2b}/R_{5.1}$ in Gl. (5.14) ein, die wiederum von den quasistationären Lösungen für **2A** und **2B** (Gl. (5.17) und (5.19)) abhängig sind. Eine Lösungsmöglichkeit für diese wechselseitige Abhängigkeit ist ein iteratives Verfahren, das im Rahmen dieser Arbeit konzipiert wurde.

Zunächst werden dabei physikalisch einigermaßen realistische Start-Verteilungen für **1**, **2A**, **2B** geraten. Dann werden Gl. (5.14), (5.16) und (5.18) wiederholt gelöst, wobei die Eingangsparameter jeweils aus dem vorherigen (oder aktuellen) Iterationszyklus bestimmt werden. Im Idealfall nähern sich die Verteilungen und die davon abgeleiteten Größen (wie z.B. Geschwindigkeitskonstanten) sukzessive den tatsächlichen Lösungen an, bis sie selbstkonsistent sind, d.h. die Gleichungen (5.14), (5.16) und (5.18) simultan erfüllen. Als Abbruchkriterium kann die Änderung der Verteilungen zwischen zwei Zyklen oder z.B. die Änderung der berechneten Geschwindigkeitskonstanten gewählt werden. Die Konvergenz einer solchen Prozedur ist nicht automatisch garantiert, allerdings wird später gezeigt werden, dass sie in diesem Fallbeispiel gegeben ist. Die Methode ist sogar ausgesprochen robust bezüglich der Wahl der Startbedingungen (s. Abschn. 5.3.3.1). Folgendes Schema fasst die Schritte des iterativen Verfahrens zusammen, wobei detailliertere Erläuterungen im Anschluss folgen:

0. Iterationsvariable $i = 0$. Initialisierung mit den Anfangsschätzungen $\mathbf{x}_1^{(0)}$, $\mathbf{x}_{2A}^{(0)}$, $\mathbf{x}_{2B}^{(0)}$ als Näherung für $\mathbf{N}_1^{\text{SS}}/R_{5.1}$, $\mathbf{N}_{2A}^{\text{SS}}/R_{5.2a}$ und $\mathbf{N}_{2B}^{\text{SS}}/R_{5.2b}$.
1. $i = i + 1$. Effektive Eingangsverteilung für Teilsystem **1** berechnen,

$$\mathbf{F}_{1,\text{eff}}^{(i)} = \tilde{\mathbf{F}}_{5.1} + \eta_{-2a}^{(i)} \tilde{\mathbf{F}}_{-5.2a}^{(i)} + \eta_{-2b}^{(i)} \tilde{\mathbf{F}}_{-5.2b}^{(i)}$$
 ($\eta_{-2a}^{(i)}$: Näherung für $R_{-5.2a}/R_{5.1}$ im aktuellen Iterationsschritt, $\eta_{-2b}^{(i)}$ analog).
 - a) $\mathbf{F}_{-5.2a}^{\dagger(i)} = \mathbf{K}_{-2a} \tilde{\mathbf{x}}_{2A}^{(i-1)}$, anschließend Normierung von $\mathbf{F}_{-5.2a}^{\dagger(i)} \Rightarrow \tilde{\mathbf{F}}_{-5.2a}^{(i)}$
 - b) $\mathbf{F}_{-5.2b}^{\dagger(i)} = \mathbf{K}_{-2b} \tilde{\mathbf{x}}_{2B}^{(i-1)}$, anschließend Normierung von $\mathbf{F}_{-5.2b}^{\dagger(i)} \Rightarrow \tilde{\mathbf{F}}_{-5.2b}^{(i)}$
 - c) $(\tilde{\mathbf{x}}_1^{(i-1)}, \tilde{\mathbf{x}}_{2A}^{(i-1)}, \tilde{\mathbf{x}}_{2B}^{(i-1)}) \mapsto \eta_{-2a}^{(i)} [\tilde{\mathbf{x}}_1^{(i-1)}, \tilde{\mathbf{x}}_{2A}^{(i-1)}, \tilde{\mathbf{x}}_{2B}^{(i-1)}]$
 - d) $(\tilde{\mathbf{x}}_1^{(i-1)}, \tilde{\mathbf{x}}_{2A}^{(i-1)}, \tilde{\mathbf{x}}_{2B}^{(i-1)}) \mapsto \eta_{-2b}^{(i)} [\tilde{\mathbf{x}}_1^{(i-1)}, \tilde{\mathbf{x}}_{2A}^{(i-1)}, \tilde{\mathbf{x}}_{2B}^{(i-1)}]$
2. Gl. (5.15) verwenden, um die aktualisierte Näherung der Verteilung von **1** zu erhalten:

$$\mathbf{x}_1^{(i)} = \mathbf{J}_1^{-1} \mathbf{F}_{1,\text{eff}}^{(i)}$$
3. Mastergleichungen für **2A** und **2B** mit aktualisierter Population von **1** lösen.
 - a) Subsystem **2A**:
 - i. Aktualisierte Eingangsverteilung für **2A** berechnen:

$$\mathbf{F}_{5.2a}^{\dagger(i)} = \mathbf{K}_{2a} \tilde{\mathbf{x}}_1^{(i)}, \text{ anschließend Normierung } \Rightarrow \tilde{\mathbf{F}}_{5.2a}^{(i)}$$
 - ii. Aktualisierte Verteilung von **2A** mit Gl. (5.17) erhalten:

$$\tilde{\mathbf{x}}_{2A}^{(i)} = \mathbf{J}_{2A}^{-1} \tilde{\mathbf{F}}_{5.2a}^{(i)}$$

b) Subsystem **2B**: selbes Vorgehen wie in Schritt 3a $\Rightarrow \tilde{\mathbf{x}}_{2B}^{(i)}$

4. Änderungen in $\tilde{\mathbf{x}}_1^{(i)}$, $\tilde{\mathbf{x}}_{2A}^{(i)}$, $\tilde{\mathbf{x}}_{2B}^{(i)}$ und/oder davon abgeleiteten skalaren Größen überprüfen. Falls die Konvergenzkriterien noch nicht erfüllt sind, zurück zu Schritt 1 gehen.

Zur Initialisierung wurden für $\mathbf{x}_1^{(0)}$, $\mathbf{x}_{2A}^{(0)}$, $\mathbf{x}_{2B}^{(0)}$ die entsprechenden Boltzmann-Verteilungen von 1-ISOH, 1,2-ISO2 und Z-1,4-ISO2 eingesetzt. Die Matrizen $\mathbf{K}_{\pm 2a/b}$ wurden bereits in Gl. (5.11) und (5.12) definiert. Neben diesen Matrizen werden die relativen Geschwindigkeiten der Peroxyradikal-Dissoziationen, η_{-2a} und η_{-2b} , als Funktional der aktuellen Näherungen der Verteilungen benötigt (siehe Schritte 1c und 1d). Folgende Methode wurde hierbei angewendet: zunächst wurden die differentiellen Zeitgesetze für das makroskopische kinetische System aufgestellt; dann wurde Quasistationarität für [1-ISOH], [1,2-ISO2] und [Z-1,4-ISO2] angenommen und nach den relativen Reaktionsgeschwindigkeiten $R_{-5.2a}/R_{5.1}$ und $R_{-5.2b}/R_{5.1}$ aufgelöst. Diese lassen sich als Funktionen der makroskopischen Geschwindigkeitskonstanten ausdrücken. Die resultierenden Ausdrücke kamen in der iterativen Methode zum Einsatz, um die genähernten relativen Reaktionsgeschwindigkeiten zu bestimmen:

$$\eta_{-2a}^{(i)} = \left. \frac{R_{-5.2a}}{R_{5.1}} \right|^{(i)} = \frac{k_{-5.2a}^{(i-1)}}{k_{5.3}^{(i-1)} + k_{\text{ps,Senken}}} \times \left\{ 1 + \frac{1}{k_{5.2a,\text{ps}}^{(i-1)}} \left(1 + \frac{k_{-5.2a,\text{ps}}^{(i-1)}}{k_{5.3}^{(i-1)} + k_{\text{ps,Senken}}} \right) \left[k_{-5.1}^{(i-1)} + \frac{k_{5.2b,\text{ps}}^{(i-1)}}{1 + k_{-5.2b,\text{ps}}^{(i-1)} / (k_{5.4}^{(i-1)} + k_{\text{ps,Senken}})} \right] \right\}^{-1} \quad (5.20)$$

$$\eta_{-2b}^{(i)} = \left. \frac{R_{-5.2b}}{R_{5.1}} \right|^{(i)} = \frac{k_{-5.2b}^{(i-1)}}{k_{5.4}^{(i-1)} + k_{\text{ps,Senken}}} \times \left\{ 1 + \frac{1}{k_{5.2b,\text{ps}}^{(i-1)}} \left(1 + \frac{k_{-5.2b,\text{ps}}^{(i-1)}}{k_{5.4}^{(i-1)} + k_{\text{ps,Senken}}} \right) \left[k_{-5.1}^{(i-1)} + \frac{k_{5.2a,\text{ps}}^{(i-1)}}{1 + k_{-5.2a,\text{ps}}^{(i-1)} / (k_{5.3}^{(i-1)} + k_{\text{ps,Senken}})} \right] \right\}^{-1} \quad (5.21)$$

Die Geschwindigkeitskonstanten $k_j^{(i-1)}$ wurden durch gewichtete Mittelung der entsprechenden spezifischen Geschwindigkeitskonstanten berechnet:

$$k_j^{(i-1)} = \sum_l \left(\tilde{\mathbf{x}}_{\text{Ed}(j)}^{(i-1)} \right)_l k_j(E_l) \delta E, \quad (5.22)$$

wobei $\tilde{\mathbf{x}}_{\text{Ed}(j)}^{(i-1)}$ die Näherung der normierten Verteilung des Edukts der j -ten Reaktion im vorherigen Iterationszyklus bezeichnet. Als Abbruchkriterium der Iteration dienten die vorzeichenlosen relativen Änderungen aller k_j , die in Gl. (5.20) und (5.21) auftreten. Nur wenn *alle* relativen Änderungen unterhalb eines Schwellwerts von 10^{-7} lagen, wurde die Iteration als konvergiert angesehen.

5.3 Ergebnisse und Diskussion

5.3.1 Zeitabhängige Lösungen (ungekoppelte Mastergleichungen)

Vor der Analyse der quasistationären Lösungen der gekoppelten Mastergleichungsrechnungen ist es aufschlussreich, die zeitabhängigen Lösungen von ungekoppelten Mastergleichungen und die auftretenden quasistationären Regimes zu diskutieren. Die zeitabhängige Lösung der Mastergleichung mit chemischer Aktivierung wurde in Abschn. 3.2.2 (Gl. (3.10)) gegeben und bedingt eine Eigenwertanalyse der entsprechenden \mathbf{J} -Matrix. Dafür wurde in dieser Arbeit das Programm EIGVSS von M. Olzmann [69] umgeschrieben, das ursprünglich für die Lösung der Mastergleichung mit thermischer Aktivierung entwickelt worden war (siehe auch Abschn. 3.2.4).

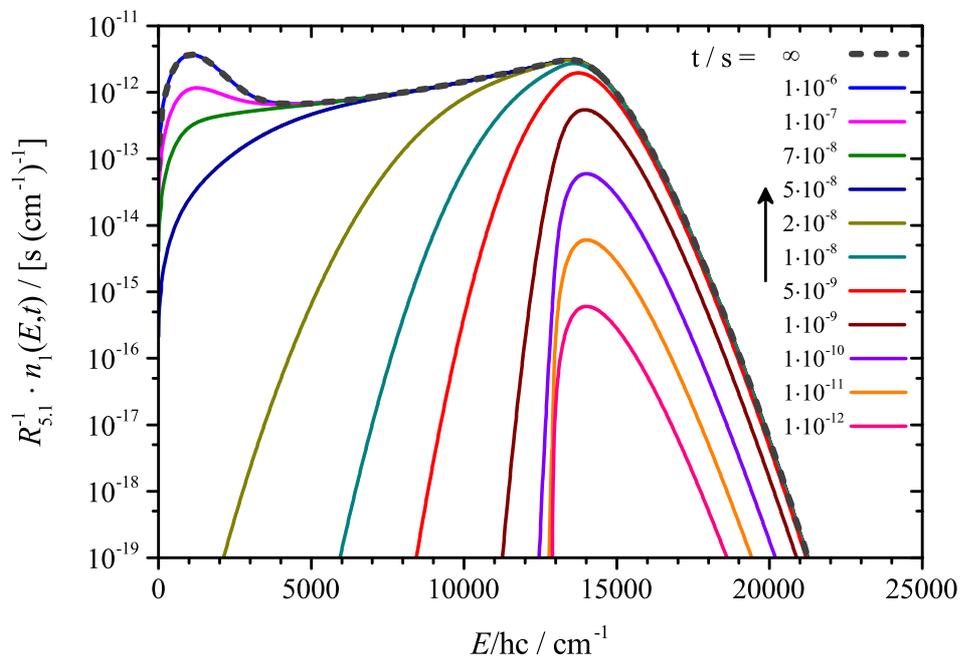


Abbildung 5.3: Chemisch aktivierte Populationen von 1-ISOH (Teilsystem 1) für $T = 298\text{ K}$, $P = 1\text{ bar}$ und $\Delta E_{SL} = 100\text{ cm}^{-1}$. Durchgezogene Linien: zeitabhängige Lösungen $n_1(E,t)$ für $t = 10^{-12} \dots 10^{-6}\text{ s}$; dunkelgraue gestrichelte Linie: quasistationäre Lösung $n_1^{\text{FSS}}(E)$ (FSS, $t \rightarrow \infty$).

Für 1-ISOH sind die Lösungen in Abb. 5.3 dargestellt. Die Anfangsbedingung war $n(E,t=0) = 0 \forall E$, bei $t=0$ wurde dann der konstante eingehende Fluss $R_{5,1} \tilde{f}_{5,1}(E)$ eingeschaltet. Die Population von 1-ISOH nimmt mit der Zeit zu, anfangs vor allem im Bereich $E > 13000\text{ cm}^{-1}$, also dort, wo die Eingangsverteilung $\tilde{f}_{5,1}(E)$ der Startreaktion ungleich null ist. Zwischen 10^{-8} und 10^{-7} s beginnt dann auch die Population im Energiebereich unterhalb von 13000 cm^{-1} merklich zu wachsen, bis ab ca. 10^{-6} s ein stationärer Zustand eingestellt ist (siehe durchgezogene blaue und gestrichelte dunkelgraue Linie in Abb. 5.3).

Ein echtes zwischenzeitliches quasistationäres Regime (ISS) ist nicht beobachtbar, da die Eigenwerte λ_1 (ca. 10^7 s^{-1}) und λ_2 (ca. 10^8 s^{-1}) nicht weit genug voneinander separiert sind. Allerdings ähnelt die Verteilung im finalen quasistationären Zustand $n_1^{\text{FSS}}(E)$ qualitativ den Verteilungen, die normalerweise im ISS gefunden werden. Dieses Verhalten ist typisch für chemisch aktivierte Systeme mit einem irreversiblen bimolekularen Folgeschritt [40, 41, 261]. Es lässt sich folgendermaßen erklären: die quasistationäre Population $n_1^{\text{FSS}}(E)$ wird durch die Bildungsreaktion $R_{5.1}$, deren Rückdissoziation $R_{5.1}$ und die bimolekularen Einfangsreaktionen mit O_2 ($R_{5.2a}$, $R_{5.2b}$) aufrecht erhalten. Letztere sind dafür verantwortlich, dass selbst für lange Zeiten keine vollständige Thermalisierung der Molekülpopulation stattfinden kann, da $R_{5.2a/b}$ als irreversible Senken mit der Stoßstabilisierung konkurrieren. Die schwach ansteigende stationäre Population zwischen 4000 und 13000 cm^{-1} ist eine Konsequenz des mehrstufigen Stabilisierungsprozesses zwischen dem Energiebereich oberhalb von 13000 cm^{-1} , in dem der eingehende Fluss wirksam ist, und dem Energiebereich der thermischen Verteilung, deren Maximum bei ca. 1000 cm^{-1} liegt.

Anhand der Population von Z-1,4-ISO2 kann die Situation analysiert werden, wenn keine schnelle bimolekulare Folgereaktion vorhanden ist.^{iv} Die entsprechenden zeitabhängigen Lösungen sind in Abb. 5.4 dargestellt, wobei die Eingangsverteilung $\tilde{f}_{5.2b}(E)$ unter der Annahme von thermischem 1-ISOH (und O_2) berechnet wurde (Gl. (3.53)). Es wurde die selbe Anfangsbedingung wie zuvor für 1-ISOH verwendet. Die Population wächst mit der Zeit an, zu Beginn vorwiegend im Energiebereich über 7000 cm^{-1} , ab ca. 10^{-7} s dann vor allem im Bereich der thermischen Verteilung mit einem Maximum zwischen 1000 und 2000 cm^{-1} . Ab ca. $0,1 \text{ s}$ ist der finale quasistationäre Zustand erreicht, wobei die entsprechende Population einer vollständig stabilisierten Boltzmann-Verteilung gehorcht, anders als bei der stationären Population von 1-ISOH (Abb. 5.3). 1,2-ISO2 verhält sich sehr ähnlich wie Z-1,4-ISO2, die entsprechenden Lösungen sind deshalb an dieser Stelle nicht dargestellt.

Stationäre Zustände

Wie bereits erwähnt, ist für 1-ISOH nur *ein* stationäres Regime beobachtbar, das bereits nach einer sehr kurzen Induktionsperiode von etwa $1 \mu\text{s}$ erreicht wird (verglichen mit der Einstellung des FSS nach 10 - 100 ms bei Z-1,4-ISO2). Die schnelle Folgereaktion mit O_2 verhindert zum einen, dass zwei verschiedene quasistationäre Zustände existieren, und zum anderen, dass eine vollständige Stoßstabilisierung erreicht wird. Die Form der resultierenden Verteilung ähnelt eher einer typischen ISS-Population (s. Abb. 5.4, $t = 10^{-7} \text{ s}$).

Für Z-1,4-ISO2 ist das zwischenzeitliche quasistationäre Regime (ISS) ab ungefähr $t = 10^{-7} \text{ s}$ zu beobachten. Dann ist die Population bei hoher Energie nahezu konstant und wächst in erster Linie im Bereich der thermischen Verteilung stetig an. Wenn

^{iv}Die Peroxyradikale können zwar mit verschiedenen Spezies bimolekulare Reaktionen eingehen (s. Abb. 5.2). Allerdings sind deren Konzentrationen viel geringer als die von O_2 , sodass ihr Einfluss auf die Kinetik schwächer ausgeprägt ist.

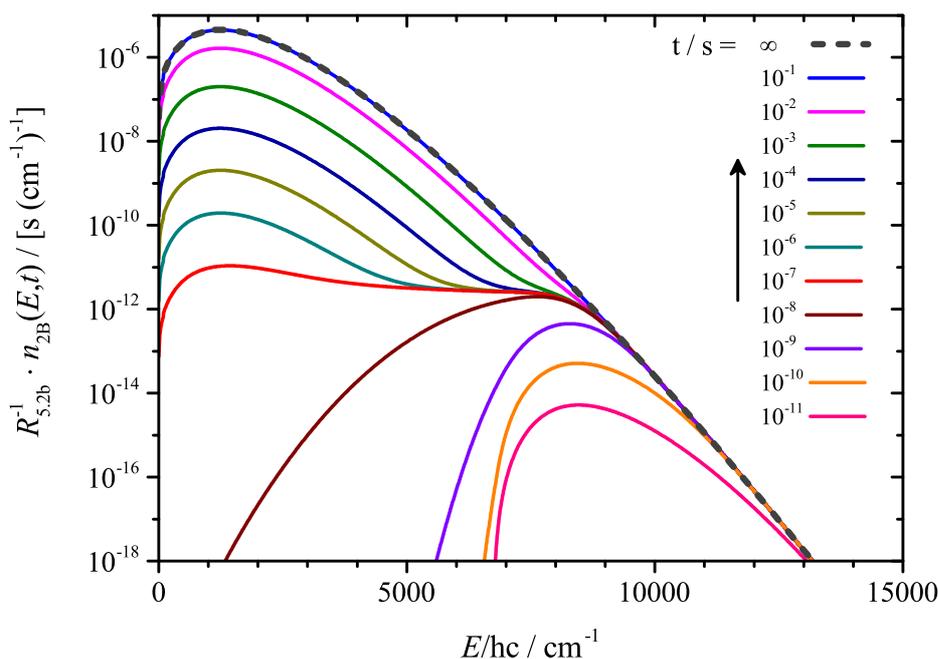


Abbildung 5.4: Chemisch aktivierte Populationen von Z-1,4-ISO2 (Teilsystem **2B**), ausgehend von thermischem 1-ISOH + O₂, für $T = 298 \text{ K}$, $P = 1 \text{ bar}$, $\Delta E_{\text{SL}} = 100 \text{ cm}^{-1}$ und $k_{\text{ps,Senken}} = 0$. Durchgezogene Linien: zeitabhängige Lösungen $n_{2B}(E,t)$ für $t = 10^{-11} \dots 10^{-1} \text{ s}$; dunkelgraue gestrichelte Linie: quasistationäre Lösung $n_{2B}^{\text{FSS}}(E)$ (FSS, $t \rightarrow \infty$).

die thermische Population aufgefüllt ist, beginnt das FSS, in dem keine Netto-Stabilisierung mehr stattfindet. Der Übergang zwischen ISS und FSS vollzieht sich ab ca. 10^{-2} s , allgemein bei $t \approx 0,1 \cdot \tau_{\text{therm}}$ [45], wobei τ_{therm} die thermische Lebensdauer des gegebenen Intermediats bezeichnet. Für Z-1,4-ISO2 und 1,2-ISO2 wurden in dieser Arbeit thermische Lebensdauern von 20-1000 ms berechnet. Daher wurde im weiteren Verlauf die FSS-Näherung verwendet, da man davon ausgehen kann, dass die Konzentrationen der Reaktanten (Isopren, OH, O₂) in der Atmosphäre auf dieser Zeitskala keinen signifikanten Schwankungen unterliegen.

5.3.2 Stationäre Lösungen (Näherung doppelter und einfacher Aktivierung)

5.3.2.1 Doppelte Aktivierung

Zunächst sollen die quasistationären Lösungen für das gekoppelte System ohne Reversibilität der O₂-Additionen diskutiert werden (Doppelte Aktivierung, s. Abschn. 5.2.2.2). Die entsprechenden Populationen für Teilsystem **1** sind in Abb. 5.5 dargestellt. Zum Vergleich sind außerdem die Boltzmann-Verteilung von 1-ISOH (entspricht dem Hochdruckgrenzfall) sowie die Eingangsverteilung durch den Anfangsschritt R_{5,1} gezeigt. Auch die spezifischen Geschwindigkeitskonstanten $k(E)$ finden sich in Abb. 5.5, wobei die schwach E -abhängigen $k_{5,2a/b,ps}(E)$ über das detaillierte

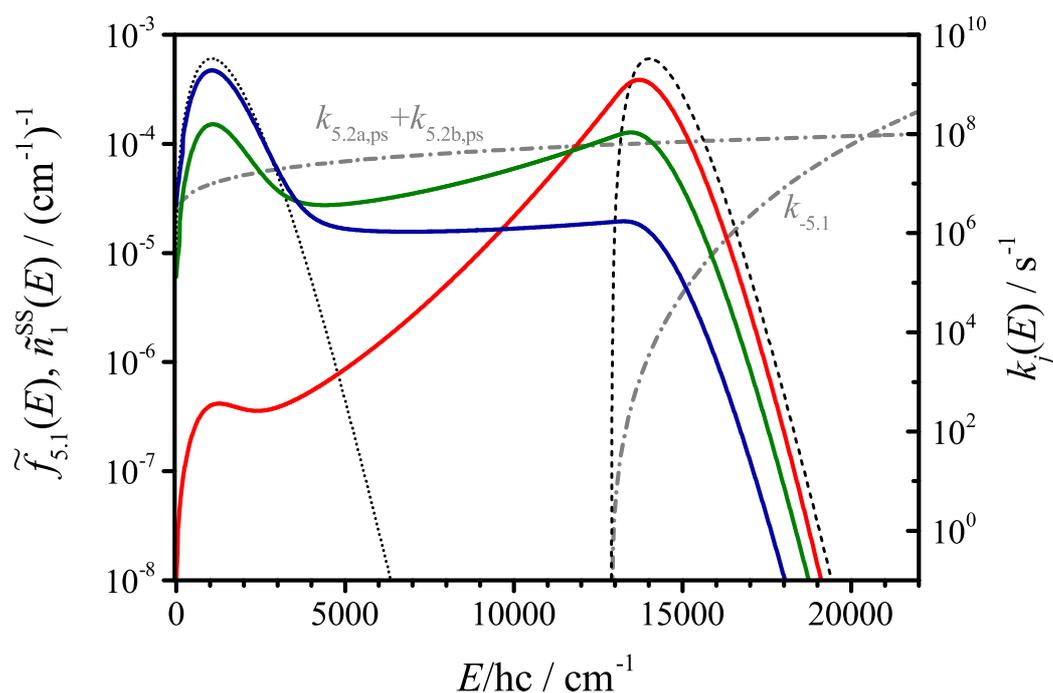


Abbildung 5.5: Normierte Energieverteilungen von 1-ISOH (**1**) bei 298 K, 1 bar (unter Vernachlässigung von $R_{5,2a/b}$) und spezifische Geschwindigkeitskonstanten. Gestrichelte Linie: Eingangsverteilung $\tilde{f}_{5,1}(E)$; durchgezogene Linien: quasistationäre Verteilungen $\tilde{n}_1^{SS}(E)$ für $\Delta E_{SL} = 50 \text{ cm}^{-1}$ (rot), 100 cm^{-1} (grün) und 200 cm^{-1} (blau); gepunktete Linie: Boltzmann-Verteilung; punkt-gestrichelte Linien: spezifische Geschwindigkeitskonstanten $k_j(E)$.

Gleichgewicht bestimmt wurden (Gl. (5.4)). Es wird deutlich, dass 1-ISOH kein thermisches Gleichgewicht erreicht, wie schon bei der zeitabhängigen Lösung diskutiert. Der Populationsanteil bei ca. 13000 cm^{-1} wird durch den eingehenden Fluss der Anfangsreaktion aufrecht erhalten, und die schnelle Folgereaktion mit O_2 verhindert die Einstellung eines thermischen Ensembles. Dabei wächst der stabilisierte Anteil der Population mit zunehmendem ΔE_{SL} , da die Effektivität der Stoßstabilisierung größer wird.

In Tab. 5.1 sind die berechneten Geschwindigkeitskonstanten der unimolekularen Reaktionen zusammengestellt. Es ist erkennbar, dass $k_{-5,1}$ 15-16 Größenordnungen höher als die entsprechende kanonische Geschwindigkeitskonstante $k_{-5,1}^{\infty}$ ist. Diese dramatische Beschleunigung ist auf den relativ großen Anteil an chemisch aktivierter Population im stationären Zustand zurückzuführen (s. Abb. 5.5). Gleichwohl kann $R_{-5,1}$ nicht mit der O_2 -Addition konkurrieren, die unter atmosphärischen Bedingungen mit einer Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung von $(k_{5,2a} + k_{5,2b}) [O_2] = 1,1 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ abläuft [244, 262]. Dementsprechend sind die Mastergleichungsergebnisse nahezu unabhängig davon, ob $R_{-5,1}$ im Modell berücksichtigt wird oder nicht.

In Abb. 5.6 wird veranschaulicht, wie sich die nichtthermische Verteilung von 1-ISOH auf die Tochterradikale 1,2-ISO2 und Z-1,4-ISO2 auswirkt. Letztere sind im Vergleich zu einer typischen Eingangsverteilung durch thermische

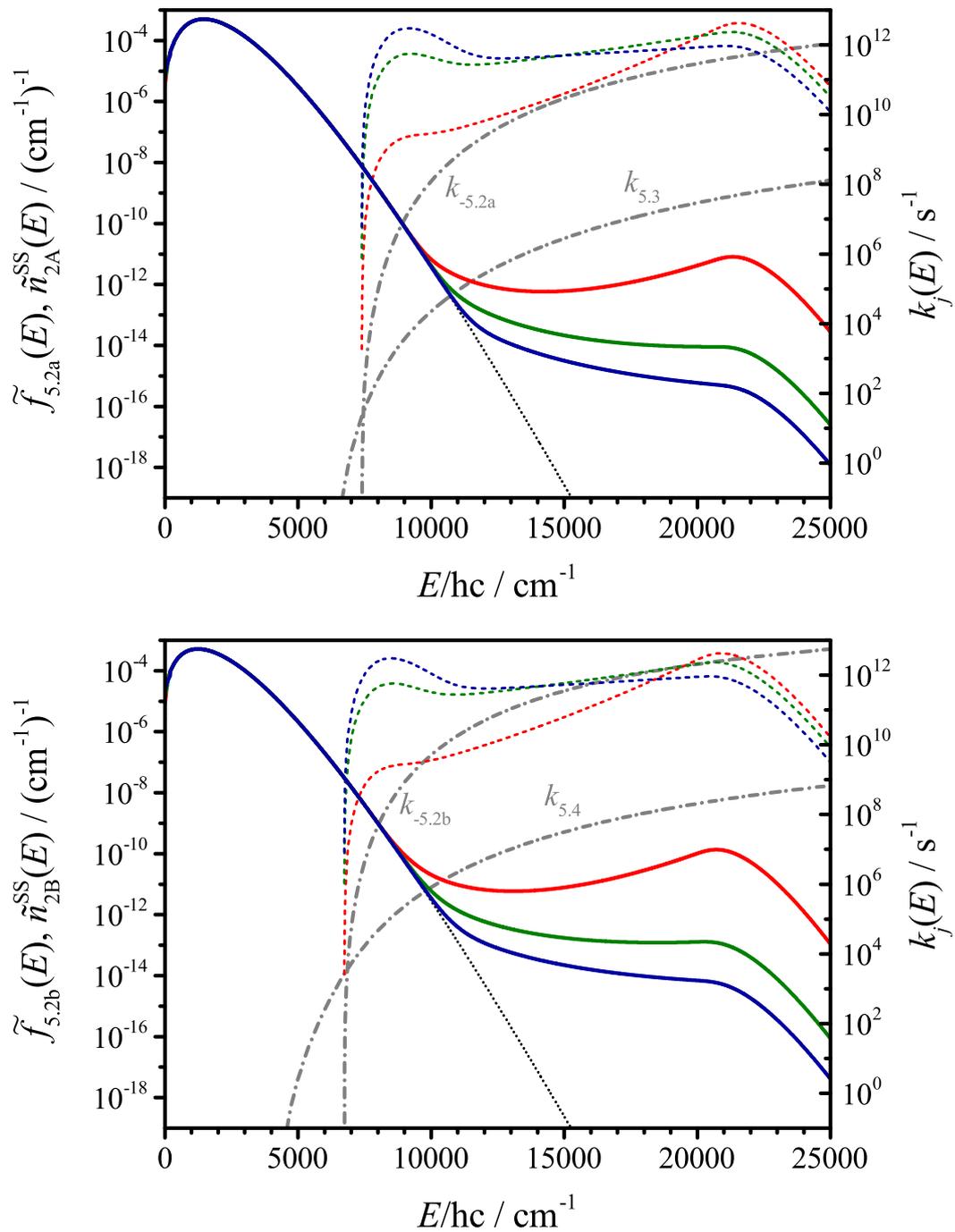


Abbildung 5.6: Normierte Energieverteilungen von 1,2-ISO2 (**2A**, oben) und Z-1,4-ISO2 (**2B**, unten) bei 298 K, 1 bar (in der Näherung doppelter chemischer Aktivierung) und spezifische Geschwindigkeitskonstanten. Farbige durchgezogene (gestrichelte) Linien: quasistationäre Verteilungen $\tilde{n}_{2A/2B}^{SS}(E)$ (Eingangsverteilungen $\tilde{f}_{5.2a/5.2b}(E)$) für $\Delta E_{SL} = 50 \text{ cm}^{-1}$ (rot), 100 cm^{-1} (grün) und 200 cm^{-1} (blau); gepunktete Linie: Boltzmann-Verteilung; punkt-gestrichelte Linien: spezifische Geschwindigkeitskonstanten $k_j(E)$.

Tabelle 5.1: Berechnete Geschwindigkeitskonstanten der unimolekularen Reaktionen von 1-ISOH, 1,2-ISO2 und Z-1,4-ISO2 in der Näherung doppelter chemischer Aktivierung.

ΔE_{SL}	$k_j(298 \text{ K}, 1 \text{ bar})/s^{-1}$			$k^\infty(298 \text{ K})^\dagger$
	50 cm^{-1}	100 cm^{-1}	200 cm^{-1}	
$k_{-5.1}$	$3,0 \cdot 10^4$	$8,8 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^3$	$4,5 \cdot 10^{-13}$
$k_{-5.2a}$	$9,8 \cdot 10^3$	$1,9 \cdot 10^1$	2,9	1,5
$k_{5.3}$	1,0	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$9,4 \cdot 10^{-4}$	$7,9 \cdot 10^{-4}$
$k_{-5.2b}$	$9,1 \cdot 10^5$	$1,6 \cdot 10^3$	$2,3 \cdot 10^2$	$1,1 \cdot 10^2$
$k_{5.4}$	$9,4 \cdot 10^1$	$3,4 \cdot 10^{-1}$	$2,1 \cdot 10^{-1}$	$2,0 \cdot 10^{-1}$
$k_{-5.2a}/k_{5.3}$	$9,4 \cdot 10^3$	$7,3 \cdot 10^3$	$3,1 \cdot 10^3$	$1,9 \cdot 10^3$
$k_{-5.2b}/k_{5.4}$	$9,7 \cdot 10^3$	$4,5 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^3$	$5,6 \cdot 10^2$

\dagger Kanonische Geschwindigkeitskonstanten durch Mittelung der $k_j(E)$ über die entsprechende thermische Verteilung.

Reaktanten (Abb. 5.5, gestrichelte Linie) relativ breit und weisen große Ähnlichkeiten mit der quasistationären Verteilung von 1-ISOH auf. Diese bestimmt die Form von $\tilde{f}_{5.2a/b}(E)$ aufgrund der Beziehung in Gl. (5.10). Infolge der Nicht-Boltzmann-Verteilung von **1** weisen auch die quasistationären Populationen von **2A** und **2B** Anteile von hoch angeregten Radikalen mit einer inneren Energie von bis zu $\sim 20000 \text{ cm}^{-1}$ auf. Dieser sehr kleine Populationsanteil lässt sich auf die doppelte chemische Aktivierung zurückführen, da hier die Überschussenergie aus *beiden* exothermen Additionsschritten in Form von innerer Energie im Molekül gespeichert ist.^v Abgesehen von diesem Merkmal unterscheiden sich die $\tilde{n}^{\text{SS}}(E)$ unterhalb von ca. 10000 cm^{-1} kaum von der Boltzmann-Verteilung.

Die resultierenden Geschwindigkeitskonstanten der unimolekularen Reaktionen von **2A** und **2B** sind ebenfalls in Tab. 5.1 aufgelistet. Sie sind im Allgemeinen größer als die entsprechenden kanonischen Geschwindigkeitskonstanten, was auf den oben beschriebenen Restanteil an hoch angeregten Molekülen zurückgeführt werden kann. Für $\Delta E_{\text{SL}} = 50 \text{ cm}^{-1}$ ergibt sich eine Erhöhung um drei Größenordnungen, für 100 cm^{-1} eine Steigerung um den Faktor 2-15. Für 200 cm^{-1} sind die Geschwindigkeitskonstanten aus der Mastergleichungsanalyse in der selben Größenordnung wie die kanonischen k_j . Dieses Verhalten lässt sich anhand von Abb. 5.6 begründen: je kleiner ΔE_{SL} , desto geringer die Stoßeffizienz und desto größer die Abweichung von einer vollständig stabilisierten Population. Für niedrige ΔE_{SL} liegen mehr hoch angeregte Moleküle vor, die wegen der starken Energieabhängigkeit von k_{uni} sehr schnell reagieren. In den letzten beiden Zeilen von Tab. 5.1 sind zusätzlich die Verzweigungsverhältnisse $k_{-5.2a}/k_{5.3}$ und $k_{-5.2b}/k_{5.4}$ aufgeführt. Es ist offensichtlich, dass die Rückreaktionen zu 1-ISOH + O₂ stets gegenüber den Isomerisierungen dominieren.

^v $\frac{1}{hcN_{\text{av}}} (|\Delta_{\text{R}}E_{5.1}| + |\Delta_{\text{R}}E_{5.2a/b}|) \approx 20000 \text{ cm}^{-1}$, s. Abb. 5.2.

Daher sollte sich folgendes Gesamtbild ergeben: die Anfangsreaktion $R_{5,1}$ kann als nahezu irreversibel angesehen werden. Bezüglich der O_2 -Additions/Dissoziations-Reaktionen stellt sich ein schnelles Gleichgewicht ein, das durch die Folgeschritte ($R_{5,3}$ und $R_{5,4}$) kaum beeinträchtigt wird. Infolgedessen werden die relativen Konzentrationen der verschiedenen ISO2-Isomere nicht durch ihre Bildungskinetik bestimmt, sondern durch ihre thermodynamische Stabilität, da sie durch wiederholte O_2 -Dissoziation und -Addition ineinander umgewandelt werden können. Dieses Verhalten wurde bereits in Ref. [244] unter der Annahme thermischer Molekülpopulationen beschrieben, tritt aber auch bei Berücksichtigung der (doppelten) chemischen Aktivierung auf. Im Vergleich zum thermischen Fall sind die Isomerisierungen zwar schneller, dies gilt jedoch im gleichen Maße für die Dissoziationsreaktionen.

Es wurde zusätzlich überprüft, ob das Einbeziehen von bimolekularen Folgereaktionen der Peroxyradikale einen Einfluss auf die Kinetik hat. Dazu wurden zusätzliche Mastergleichungsrechnungen mit $k_{ps,Senken} = 0,001, 0,01, 0,1$ und $1,0 s^{-1}$ für 1,2-ISO2 und Z-1,4-ISO2 durchgeführt. Die so erhaltenen quasistationären Verteilungen und Geschwindigkeitskonstanten waren nahezu identisch mit den Ergebnissen in Abb. 5.6 und Tab. 5.1. Für höhere Werte von $k_{ps,Senken}$ – die in verschmutzter Luft mit hoher NO-Konzentration auftreten können – ist ein stärkerer Effekt zu erwarten, da dann die bimolekularen Folgeschritte mit der O_2 -Dissoziation konkurrieren können und somit die Gleichgewichtseinstellung zwischen **1** und **2A/2B** stören. Dieser Fall soll im Zusammenhang mit den Ergebnissen der reversiblen Kopplung der Mastergleichungen diskutiert werden (s. Abschn. 5.3.3).

5.3.2.2 Einfache Aktivierung

Anhand der Ergebnisse aus dem letzten Abschnitt ist ersichtlich, dass die O_2 -Rückdissoziation das wahrscheinlichste Schicksal für die Peroxyradikale ist. Daher muss die bisherige Beschreibung von 1-ISOH hinterfragt werden. Für das Teilsystem **1** wurde bislang angenommen, dass die O_2 -Dissoziation von ISO2 vernachlässigbar und $R_{5,1}$ der einzige Bildungskanal für 1-ISOH ist. Diese Annahme ist aber nur dann gerechtfertigt, wenn kein ISO2 vorliegt, also z.B. wenn instantan Isopren freigesetzt wird und mit OH abreagiert. Allerdings ist zu erwarten, dass sich aufgrund der schnellen Reaktionen $R_{5,1}$ und $R_{5,2a/b}$ nach einer kurzen Induktionsperiode eine ISO2-Population aufbaut, die dann auch wieder zurück zu ISOH reagieren kann.

In Refs. [247,257] wurde dargelegt, dass die wiederholte O_2 -Dissoziation von ISO2 und O_2 -Addition an ISOH die Ausbeute der Isomerisierungsreaktionen ($R_{5,3}$ und $R_{5,4}$) aufgrund der chemischen Aktivierung erhöhen könnte. Es ist jedoch naheliegend, dass die Überschussenergie von 1-ISOH durch $R_{5,1}$ nach mehreren Dissoziations-Additions-Zyklen $R_{5,2a}$ – $R_{5,2a}$ bzw. $R_{5,2b}$ – $R_{5,2b}$ vollständig verloren geht. Diese Schlussfolgerung lässt sich qualitativ folgendermaßen begründen: die Stoßfrequenz ist unter atmosphärischen Bedingungen in der Größenordnung $10^{10} s^{-1}$, wohingegen die Gesamtgeschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung für die Addition $\sim 10^7 s^{-1}$ beträgt. Nach einer kurzen Induktionsperiode stammt der Großteil der zu einer bestimmten

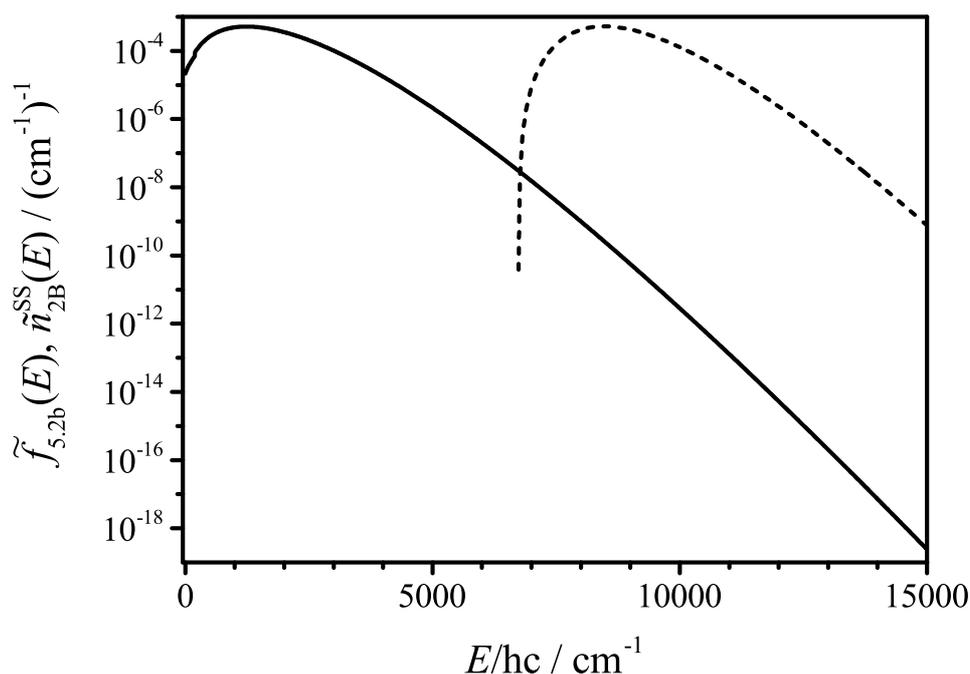


Abbildung 5.7: Normierte Energieverteilungen von Z-1,4-ISO2 (**2B**) bei 298 K, 1 bar (in der Näherung einfacher chemischer Aktivierung). Durchgezogene Linie: quasistationäre Verteilung $\tilde{n}_{2B}^{SS}(E)$ für $\Delta E_{SL} = 50 \text{ cm}^{-1}$, 100 cm^{-1} und 200 cm^{-1} , gestrichelte Linie: Eingangsverteilung $\tilde{f}_{5,2b}(E)$.

Zeit vorhandenen ISOH-Population nicht aus $R_{5,1}$, sondern aus $R_{5,2a/b}$. Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Rück- und Folgereaktionen von ISO2 (s. Tab. 5.1) legt den Schluss nahe, dass im Durchschnitt mehrere hundert Dissoziations-Additions-Zyklen durchlaufen werden, bevor eine Isomerisierungsreaktion stattfindet. Daher sollte ISOH im Wesentlichen durch eine Boltzmann-Verteilung charakterisiert sein, sodass die bisherige Näherung doppelter chemischer Aktivierung nicht adäquat ist. Bei der Diskussion der Ergebnisse des reversibel gekoppelten Systems (Abschn. 5.3.3) werden diese qualitativen Überlegungen quantitativ untermauert.

Zunächst sollen jedoch die Ergebnisse diskutiert werden, die auf der Annahme vollständig thermalisierter ISOH-Radikale basieren. Die Eingangsverteilung für **2A** bzw. **2B** kann dann nach Gl. (3.53) berechnet werden und die Mastergleichungen für **2A/2B** sind unabhängig vom vorherigen Schritt. Die resultierende quasistationäre Verteilung für **2B** ist in Abb. 5.7 dargestellt.^{vi} Die Kurven für die verschiedenen ΔE_{SL} liegen übereinander und sind nicht von der Boltzmann-Verteilung unterscheidbar. Dies schlägt sich auch in den mit dem Mastergleichungsmodell berechneten Geschwindigkeitskonstanten der unimolekularen Schritte von **2A** bzw. **2B** nieder. Diese sind unabhängig von ΔE_{SL} identisch zu den kanonischen Geschwindigkeitskonstanten (s. Tab. 5.1, rechte Spalte). Die Stoßstabilisierung ist also schnell genug, um die chemische Aktivierung der exothermen Reaktionen $R_{5,2a}$ bzw. $R_{5,2b}$ vollständig an die Umgebung abzugeben, bevor prompte unimolekulare Reaktionen stattfinden können.

^{vi}Für 1,2-ISO2 (**2A**) ergibt sich das gleiche Bild, sodass die Verteilungen nicht dargestellt sind.

Auch bei Variation der Reaktionsenergien $\Delta_R E_{5.2a/b}$ um $\pm 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ändert sich an diesem Verhalten grundsätzlich nichts.

Diese Ergebnisse lassen die Schlussfolgerung zu, dass die Kinetik durch die Hochdruck-Geschwindigkeitskonstanten bestimmt wird, sofern die Annahme von vollständig stabilisiertem ISOH gerechtfertigt ist. An dieser Stelle sei erwähnt, dass die *thermische* Mastergleichung für **2A** und **2B** bei 298 K und 1 bar Geschwindigkeitskonstanten im Falloff-Bereich ergibt, wenn auch in der Nähe des Hochdrucklimits. Eine solche Behandlung vernachlässigt die Tatsache, dass durch $R_{5.2a/b}$ ständig Population im Bereich oberhalb von 7000 cm^{-1} nachgebildet wird und damit die Verarmung aufgrund der unimolekularen Reaktionen ausgleicht. Obwohl also die chemische Aktivierung keinen beschleunigenden Effekt auf die untersuchten Isomerisierungen hat, wäre die Beschreibung durch eine thermische Mastergleichung unzulänglich. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits für das HSO_5 -Radikal im Mechanismus der atmosphärischen SO_2 -Oxidation diskutiert [263].

5.3.3 Stationäre Lösungen des gekoppelten Systems mit Reversibilität

Vor der Diskussion der eigentlichen Ergebnisse im Fallbeispiel Isopren + OH soll zunächst auf die Frage eingegangen werden, ob und wie schnell das in Abschn. 5.2.3 vorgestellte iterative Verfahren konvergiert.

5.3.3.1 Konvergenzverhalten des iterativen Verfahrens

Die iterative Lösungsmethode für das reversibel gekoppelte System konvergierte in dem aktuellen Fallbeispiel typischerweise in 10-25 Iterationszyklen. Bei einer speziellen Parameterkombination waren 60 Zyklen notwendig, problematischere Fälle wurden nicht gefunden. Insbesondere gab es keine Situation, in der die Methode vollständig versagte. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass die Iteration bei anderen Systemen oder für extreme Temperaturen oder Drücke divergiert. Im Allgemeinen war die Konvergenzrate bei hohen Drücken, niedrigen Werten für $k_{ps,Senken}$ und hohen Werten für ΔE_{SL} ($= \langle \Delta E \rangle_{down}$) am besten. Für diese Bedingungen sind die resultierenden stationären Populationen der Boltzmann-Verteilung am ähnlichsten. Da die Iteration mit thermischen Verteilungen initialisiert wird, ist es nicht überraschend, dass in den oben genannten Fällen die Konvergenz am schnellsten erreicht wird. Eine typische Entwicklung der Populationen im Verlauf der Iteration ist in Abb. 5.8 dargestellt.

Um die Robustheit der Technik im Hinblick auf die Wahl der Anfangsbedingungen zu überprüfen, wurden Tests mit drei alternativen Initialisierungsschemata für die Populationen $\mathbf{x}_1^{(0)}$, $\mathbf{x}_{2A}^{(0)}$ und $\mathbf{x}_{2B}^{(0)}$ durchgeführt: (a) es wurden stetige Gleichverteilungen für die $\mathbf{x}_j^{(0)}$ eingesetzt; (b) es wurden zufällig platzierte Dirac'sche Deltafunktionen

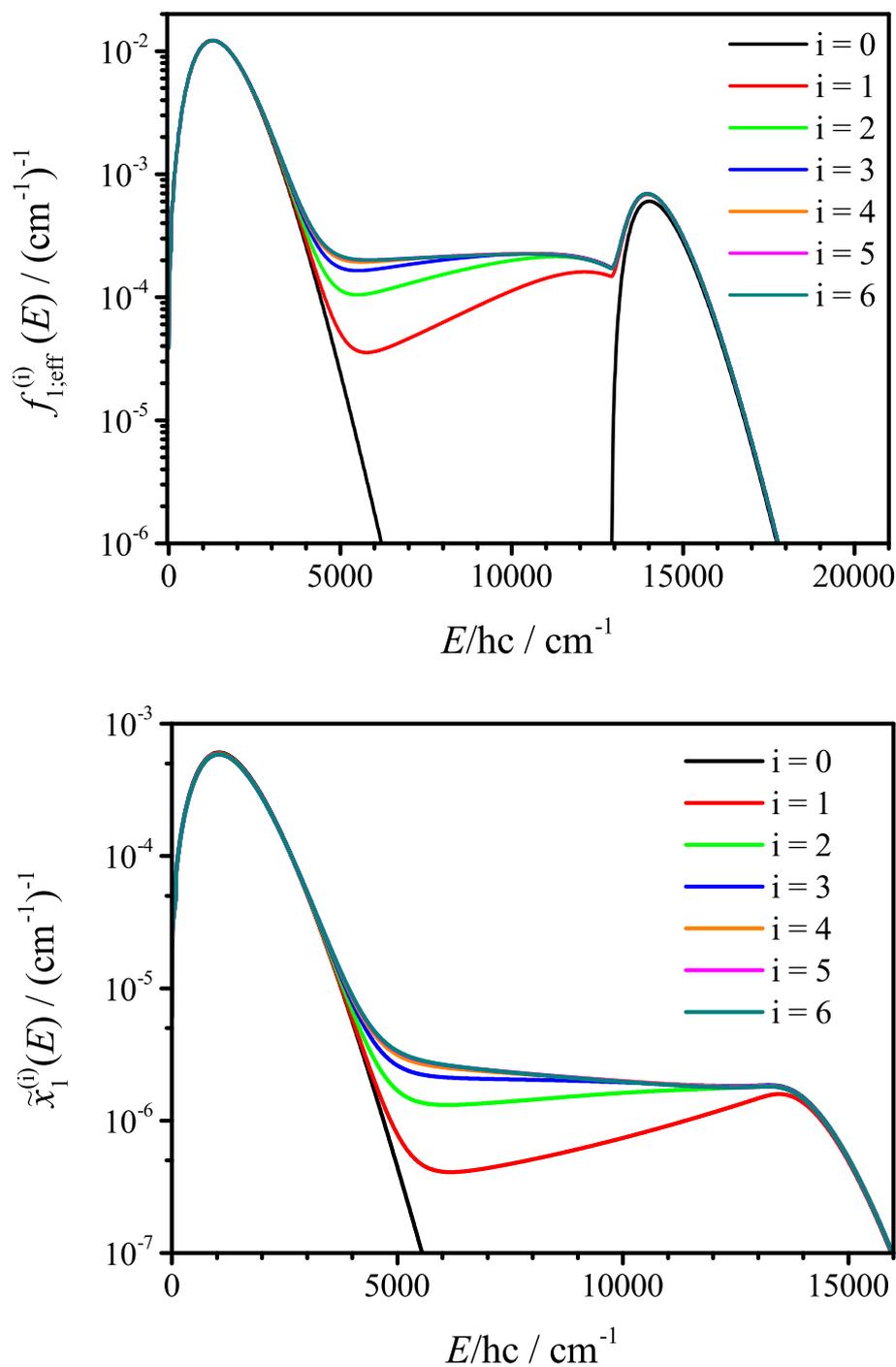


Abbildung 5.8: Typische Entwicklung der normierten Verteilungen beim iterativen Verfahren in Abhängigkeit von der Iterationsvariable für $T = 298 \text{ K}$, $P = 1 \text{ bar}$, $\Delta E_{\text{SL}} = 100 \text{ cm}^{-1}$, $k_{\text{ps,Senken}} = 0,1 \text{ s}^{-1}$. Oben: effektive Eingangsverteilung für 1-ISOH (s. Gl. (5.14)); unten: quasistationäre Verteilung von 1-ISOH. Die in Abschn. 5.2.3 definierten Konvergenzkriterien waren in diesem Fall erst nach 15 Zyklen erreicht, allerdings sind die Kurven für $i \geq 6$ optisch nicht mehr unterscheidbar.

für $\mathbf{x}_j^{(0)}$ verwendet; (c) die $\mathbf{x}_j^{(0)}$ wurden mit statistischem Rauschen (positiv und normiert) aufgefüllt. Für die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten der Dissoziation $\eta_{-2a/b}^{(0)}$ wurden positive Zufallszahlen eingesetzt. Selbst mit solch unrealistischen Startbedingungen wie in (a-c) wurde stets die selbstkonsistente Lösung erhalten, auch wenn dann in der Regel mehr Iterationsschritte nötig waren. Ein zu Abb. 5.8 analoges Beispiel nach Methode (b) ist im Anhang (8.2.1) abgebildet.

5.3.3.2 Stationäre Verteilungen, relative Konzentrationen und Geschwindigkeitskonstanten

Alle Rechnungen mit dem selbstkonsistenten Verfahren wurden für $T = 298 \text{ K}$, $P = 1 \text{ bar}$ und $\Delta E_{\text{SL}} = 100 \text{ cm}^{-1}$ durchgeführt. Zusätzliche Rechnungen mit $\Delta E_{\text{SL}} = 50 \text{ cm}^{-1}$ und 200 cm^{-1} wiesen qualitativ sehr ähnliche Ergebnisse auf und sind daher im Folgenden nicht dargestellt. Die Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{ps,Senken}}$, die die bimolekulare Reaktion von ISO2 repräsentiert, wurde zwischen 0 und 10 s^{-1} variiert, wobei damit auch der für unverschmutzte Luft typische Bereich von $0,01$ - $0,1 \text{ s}^{-1}$ [249] eingeschlossen ist. In der folgenden Diskussion sind drei Schwerpunkte von besonderem Interesse: die resultierenden quasistationären Verteilungen und deren Vergleich mit den zuvor diskutierten Näherungen, die relativen stationären Konzentrationen der vorhandenen Radikalspezies und die Geschwindigkeitskonstanten bzw. Produktausbeuten.

Stationäre Verteilungen In Abb. 5.9 sind die resultierenden quasistationären Populationen für **1** und **2B** im Fall $k_{\text{ps,Senken}} = 0$ dargestellt. Der entsprechende Graph für **2A** unterscheidet sich kaum von dem für **2B** (siehe Anhang, 8.2.2). Es wird deutlich, dass die Eingangsverteilung für Teilsystem **1** (gestrichelte Linie oben) in zwei Bereiche eingeteilt werden kann: der Bereich bis ca. 13000 cm^{-1} repräsentiert den Dissoziationsfluss von **2A** und **2B**; der Bereich ab 13000 cm^{-1} resultiert aus der exothermen Anfangsreaktion $R_{5,1}$. Aufgrund der Form von $\tilde{f}_{1,\text{eff}}(E)$ kann geschlossen werden, dass $R_{5,1}$ im quasistationären Zustand nur einen geringfügigen Anteil zum gesamten eingehenden Fluss von 1-ISOH beiträgt. Dies schlägt sich auch in den berechneten relativen Reaktionsgeschwindigkeiten $R_{-5,2a}/R_{5,1} = 730$ und $R_{-5,2b}/R_{5,1} = 340$ nieder. Wie also in Abschn. 5.3.2.2 vermutet, stammt der Großteil der zu einer gegebenen Zeit gebildeten ISOH-Radikale nicht direkt aus der Anfangsreaktion, sondern hat bereits mindestens einen O_2 -Assoziations-Dissoziations-Zyklus durchlaufen. Diese Situation unterscheidet sich deutlich vom Szenario der doppelten chemischen Aktivierung, bei dem ausschließlich $R_{5,1}$ zum eingehenden Fluss beiträgt (s. Abb. 5.5). Infolgedessen ist auch der Charakter der resultierenden Population von 1-ISOH völlig unterschiedlich. Von 6000 - 15000 cm^{-1} ist zwar auch eine nichtthermische Populationsfraktion erkennbar, der Anteil unterhalb von 6000 cm^{-1} gehorcht dagegen im Wesentlichen einer Boltzmann-Verteilung. Die Eingangsverteilung für **2B** entspricht näherungsweise der

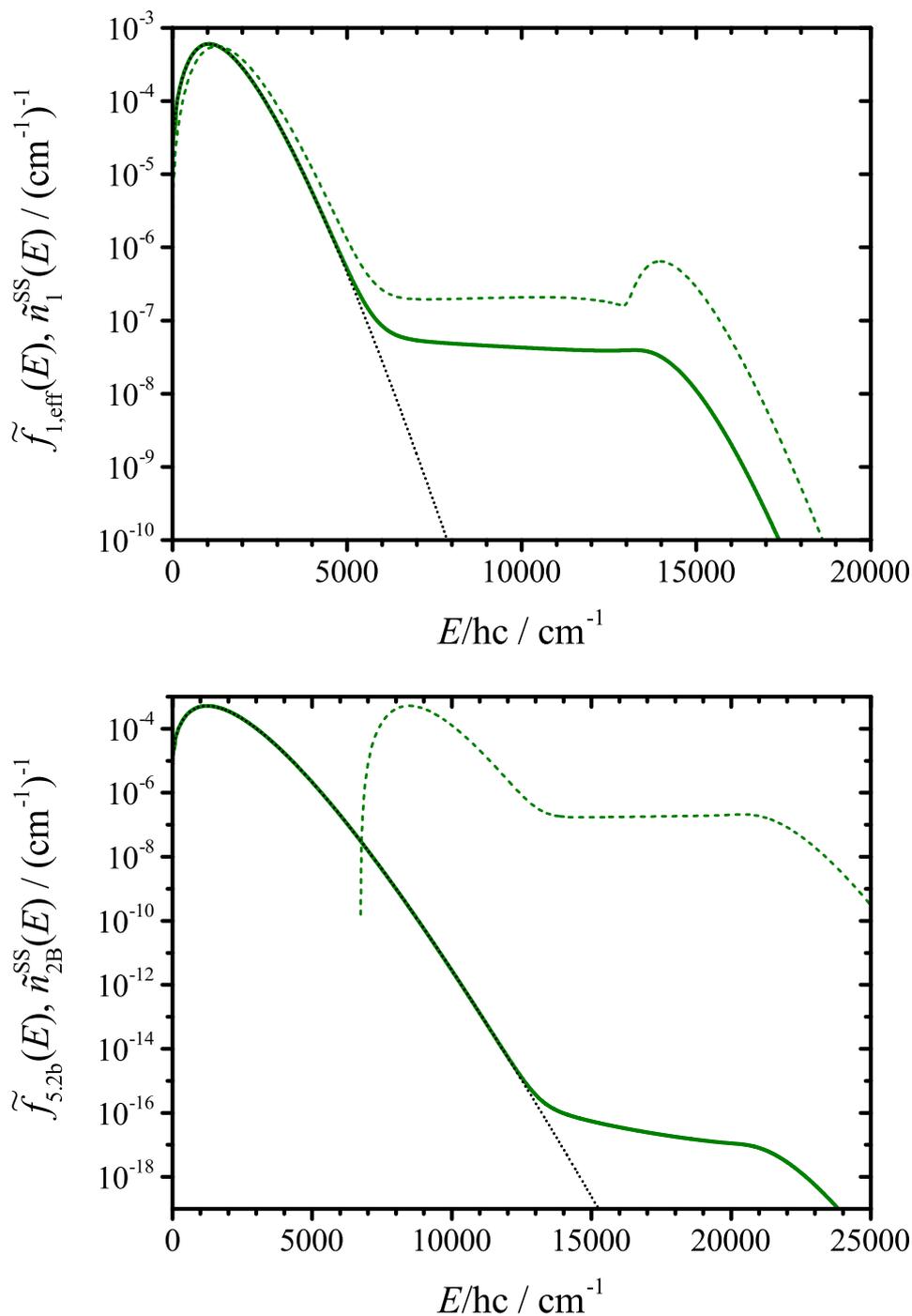


Abbildung 5.9: Normierte Energieverteilungen von 1-ISOH (1, oben) und Z-1,4-ISO2 (2B, unten) bei 298 K, 1 bar mit $\Delta E_{\text{SL}} = 100 \text{ cm}^{-1}$ und $k_{\text{ps,Senken}} = 0$, erhalten aus der iterativen Lösung des gekoppelten Mastgleichungssystems mit Reversibilität der O_2 -Addition. Durchgezogene Linie: quasistationäre Verteilung $\tilde{n}_{1/2B}^{\text{SS}}(E)$; gestrichelte Linie: Eingangsverteilung $\tilde{f}_{1,\text{eff}/5,2b}(E)$; gepunktete Linie: Boltzmann-Verteilung.

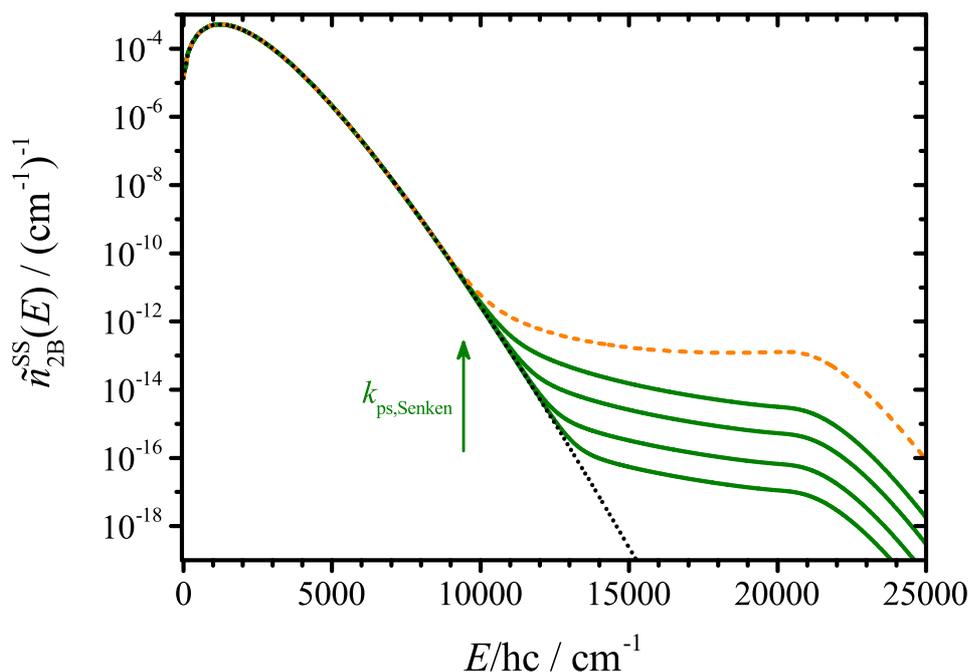


Abbildung 5.10: Normierte quasistationäre Verteilung von Z-1,4-ISO2 (**2B**) bei 298 K, 1 bar mit $\Delta E_{\text{SL}} = 100 \text{ cm}^{-1}$. Schwarze gepunktete Linie: $\tilde{n}_{2\text{B}}^{\text{SS}}(E)$ unter der Annahme von thermischem 1-ISOH (einfache Aktivierung) mit $k_{\text{ps,Senken}} = 0$; orange gestrichelte Linie: $\tilde{n}_{2\text{B}}^{\text{SS}}(E)$ aus irreversibel gekoppeltem Modell (doppelte Aktivierung) mit $k_{\text{ps,Senken}} = 0$; grüne durchgezogene Linien von unten nach oben: $\tilde{n}_{2\text{B}}^{\text{SS}}(E)$ aus reversibel gekoppeltem Modell mit $k_{\text{ps,Senken}} = 0, 0,01, 0,1$ und 1 s^{-1} .

um $|\Delta_{\text{R}} E_{5.2\text{b}}|$ verschobenen Verteilung $\tilde{n}_1^{\text{SS}}(E)$ von 1-ISOH. Die Peroxyradikal-Population $\tilde{n}_{2\text{B}}^{\text{SS}}(E)$ ist nahezu vollständig thermalisiert, mit einem sehr kleinen Restanteil hoch angeregter Moleküle im Bereich 13000 bis 20000 cm^{-1} .

Um zu überprüfen, ob diese relativ kleinen Populationsanteile bei hoher Energie die Kinetik beeinflussen, wurden die Geschwindigkeitskonstanten der unimolekularen Schritte berechnet (Gl. (3.14)). Für die Rückdissoziation von 1-ISOH zu den Reaktanten ergab sich eine Geschwindigkeitskonstante von $k_{-5.1} = 2,5 \text{ s}^{-1}$, die wie in der Näherung doppelter Aktivierung deutlich über dem Hochdruckgrenzwert liegt. Dennoch ist diese Reaktion kinetisch nicht relevant, da die Folgereaktion mit O_2 viel schneller ist. Die Geschwindigkeitskonstanten für die unimolekulare Reaktion von 1,2-ISO2 und Z-1,4-ISO2 stimmen dagegen mit den Hochdruckgrenzwerten überein (siehe Tab. 5.1, rechte Spalte). Die Beschreibung mit der reversiblen Kopplung bestätigt also im Wesentlichen die Ergebnisse, die unter der Näherung einfacher chemischer Aktivierung gefunden wurden (Abschn. 5.3.2.2). Auch wenn die Population von 1-ISOH nicht vollständig stabilisiert ist, wie dort angenommen, resultiert für ISO2 eine (fast) thermalisierte Verteilung. In der Konsequenz sollten zur kinetischen Modellierung die Hochdruck-Geschwindigkeitskonstanten verwendet werden und *nicht* die mit der Näherung doppelter chemischer Aktivierung berechneten.

In Abb. 5.10 sind die Populationen von Z-1,4-ISO2 aus den drei Modellen zum Vergleich in einem Diagramm dargestellt. Zusätzlich ist der Einfluss des Parameters

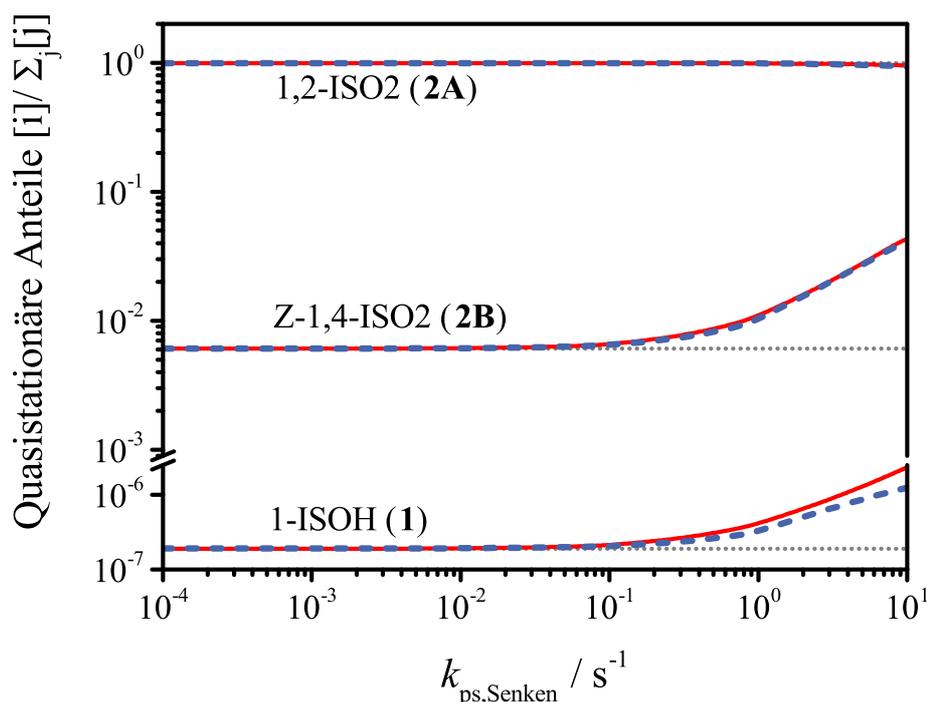


Abbildung 5.11: Quasistationäre Konzentrationen von 1-ISOH, 1,2-ISO2 und Z-1,4-ISO2, normiert auf ihre Summe. Rote durchgezogene Linien: Mastergleichungsmodell; blaue gestrichelte Linien: kinetisches Modell unter der Annahme von Hochdruckgeschwindigkeitskonstanten; graue gepunktete Linien: Gleichgewichtsanteile.

$k_{ps,Senken}$ veranschaulicht. Es ist zu erkennen, dass die Lösung für doppelte chemische Aktivierung (orange gestrichelte Linie) den Anteil hoch angeregter Peroxyradikale im Vergleich zur Lösung aus dem reversibel gekoppelten Modell (untere grüne Linie) deutlich überschätzt. Mit zunehmendem $k_{ps,Senken}$ steigt dieser Anteil im reversiblen Modell jedoch und tendiert gegen die Lösung mit doppelter Aktivierung. Die schnelleren Folgereaktionen von ISO2 können dann mit der O_2 -Dissoziation konkurrieren, sodass auch die Quotienten $R_{-5,2a/b}/R_{5,1}$ abnehmen. Damit ist der Anteil des direkt aus Isopren + OH gebildeten 1-ISOH im stationären Zustand größer und der nichtthermische Charakter von 1-ISOH stärker ausgeprägt. Die Auswirkungen auf die berechneten Geschwindigkeitskonstanten sind im Anhang (8.2.3) dargestellt. Aufschlussreicher ist jedoch die Analyse des Effekts von $k_{ps,Senken}$ auf die relativen Konzentrationen der Intermediate, die Ausbeuten und die effektiven – d.h. nicht isomerspezifischen – Geschwindigkeitskonstanten.

Relative Intermediat-Konzentrationen In Abb. 5.11 sind die mit dem Mastergleichungsmodell berechneten relativen Konzentrationen der intermediären Radikale als Funktion von $k_{ps,Senken}$ dargestellt. Zum Vergleich sind die Ergebnisse eines vereinfachten Steady-State-Modells mit Hochdruckgrenzwerten für alle k_j (blaue Linien, „Hochdruckmodell“), sowie die relativen Konzentrationen im chemischen Gleichgewicht (graue Linien, „Gleichgewichtsmodell“) eingezeichnet. Im gesamten Parameter-

bereich ist 1,2-ISO2 die Radikalspezies mit der höchsten Konzentration. Z-1,4-ISO2 trägt (bis $k_{\text{ps,Senken}} = 0,1 \text{ s}^{-1}$) ca. 0,6% zur Gesamtpopulation bei. Die Konzentration von 1-ISOH ist 5-7 Größenordnungen niedriger als die der Peroxyradikale. Die Unterschiede zwischen dem Mastergleichungsmodell und dem Hochdruckmodell sind über den gesamten Bereich sehr gering, Effekte aufgrund der chemischen Aktivierung wirken sich also nicht signifikant auf die quasistationären Konzentrationen aus. Für $k_{\text{ps,Senken}} \lesssim 0,1 \text{ s}^{-1}$ ist selbst das einfache Gleichgewichtsmodell adäquat. Für größere Werte wird das Gleichgewicht immer stärker gestört, sodass zum einen die Konzentration von ISO2 im Vergleich zu ISOH abnimmt. Zum anderen nähert sich das Verhältnis $[1,2\text{-ISO2}]/[\text{Z-1,4-ISO2}]$ dem Verzweigungsverhältnis der Additionen $k_{5,2a}/k_{5,2b} \approx 70 : 30$ an. Im Anhang (8.2.4) ist zusätzlich die Gesamtkonzentration der Radikale (relativ zur Bildungsgeschwindigkeit $R_{5,1}$) in Abhängigkeit von $k_{\text{ps,Senken}}$ dargestellt. Ähnlich wie bei den Konzentrationsverhältnissen zeigt sich dort, dass das Hochdruckmodell eine sinnvoll kinetische Beschreibung ermöglicht.

Produktausbeuten und effektive Geschwindigkeitskonstanten Aus den Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Schritte und den relativen Radikal-Konzentrationen lassen sich die relativen Ausbeuten der Reaktionskanäle berechnen. Da bezüglich **1**, **2A** und **2B** Quasistationarität angenommen wird, ist die Ausbeute hier definiert als $Y_j = R_j / \sum_i R_i$, wobei die Summe im Nenner die Reaktionsgeschwindigkeiten aller Reaktionen, die von **1**, **2A** oder **2B** ausgehen, erfasst. Die Y_j geben also wieder, welches das wahrscheinlichste Schicksal eines durch $R_{5,1}$ gebildeten 1-ISOH-Radikals ist.

In Abb. 5.12 sind die Ausbeuten in Abhängigkeit von $k_{\text{ps,Senken}}$ aufgetragen. Ähnlich wie in Abb. 5.11 sind zum Vergleich auch die Ergebnisse aus den vereinfachten Hochdruck- und Gleichgewichtsmodellen dargestellt. Aus dem Graphen wird deutlich, dass die H-Verschiebungen ($R_{5,3}$, $R_{5,4}$) nur bei niedrigem $k_{\text{ps,Senken}}$ signifikant sind. Für $k_{\text{ps,Senken}} \gtrsim 2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ wird die Reaktivität dagegen durch die bimolekularen Reaktionen der Peroxyradikale entsprechend dem herkömmlichen Mechanismus bestimmt. In dem für unverschmutzte Luft relevanten Bereich zwischen $0,01$ und $0,1 \text{ s}^{-1}$ werden vom Mastergleichungsmodell kombinierte Isomerisierungsausbeuten $Y_{5,3} + Y_{5,4}$ zwischen 17 und 2% vorhergesagt. Dabei ist $Y_{5,4}$ in diesem Intervall stets um einen Faktor $\sim 1,5\text{-}2$ höher als $Y_{5,3}$. Die vergleichbaren Ausbeuten beider Kanäle ergeben sich dabei aus zwei entgegengesetzten Tendenzen: $k_{5,4}$ ist zwar zwei Größenordnungen höher als $k_{5,3}$ (s. Tab. 5.1, rechte Spalte), dafür ist die quasistationäre Konzentration von 1,2-ISO2 um zwei Größenordnungen höher als die von Z-1,4-ISO2. Wie bei den relativen Konzentrationen ist die Übereinstimmung zwischen dem Mastergleichungsmodell und dem Hochdruckmodell über einen großen Parameterbereich sehr gut. Die Ausnahme ist $Y_{5,1}$, allerdings ist dieser Kanal für die Kinetik vernachlässigbar. Lediglich bei hohen Werten von $k_{\text{ps,Senken}}$ (ab ca. 1 s^{-1}) ergibt sich eine nennenswerte Abweichung. Allerdings sind in diesem Bereich die bimolekularen Reaktionen ohnehin dominant, sodass sich die Unterschiede in $Y_{5,3}$ und $Y_{5,4}$ kaum auswirken. Für

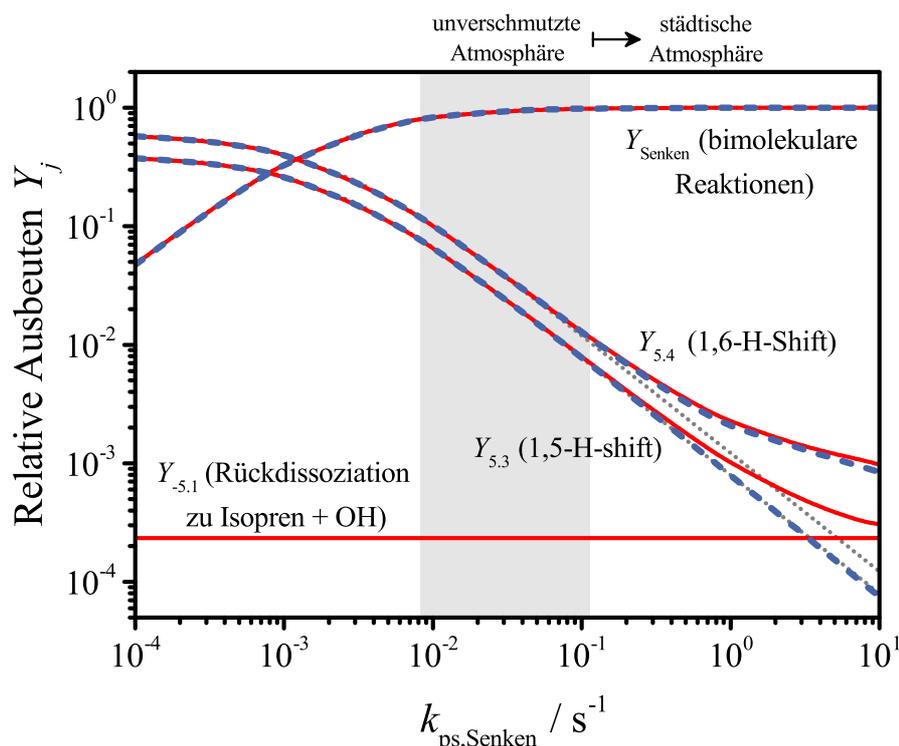


Abbildung 5.12: Relative Ausbeuten (s. Text) der Isomerisierungen ($Y_{5,3}$, $Y_{5,4}$), der bimolekularen Kanäle (Y_{Senken}) und der Rückdissoziation zu Isopren + OH ($Y_{-5,1}$). Rote Linien: Mastergleichungsmodell, blaue gestrichelte Linien: Hochdruckmodell, graue gepunktete Linien: Gleichgewichtsmodell. Anmerkung: Die Ausbeuten von $R_{-5,1}$ nach den beiden letztgenannten Modellen liegen unterhalb von 10^{-16} und sind daher nicht im Graphen zu sehen. Der grau markierte Bereich zeigt das für unverschmutzte Luft typische Intervall von $k_{\text{ps,Senken}}$.

$k_{\text{ps,Senken}} < 0,1 \text{ s}^{-1}$ ist selbst die Beschreibung durch das vereinfachte Gleichgewichtsmodell angemessen.

Um die berechneten Daten mit experimentellen Werten zu vergleichen, die mit der Methode der Relativgeschwindigkeiten gewonnen wurden (siehe z.B. Ref. [253]), ist es nützlich, zusätzlich zu den isomerspezifischen Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen unimolekularen Schritte *effektive*, Isomeren-gebündelte Geschwindigkeitskonstanten zu berechnen. Die Notwendigkeit dazu ergibt sich, da in Experimenten dieser Art die Geschwindigkeiten von zwei unterschiedlichen Reaktionstypen verglichen werden: die Referenzreaktion, z.B. $\text{ISO}_2 + \text{HO}_2$, ist für alle ISO_2 -Isomere zugänglich, während die Isomerisierungen $R_{5,3}$ und $R_{5,4}$ jeweils nur von einem bestimmten Isomer ausgehen können. Effektive Geschwindigkeitskonstanten berücksichtigen daher die Isomerenverteilung. Eine Diskussion der Unterschiede zwischen isomerspezifischen und effektiven k_j findet sich in Refs. [256] und [249].

Zunächst sollen die effektiven Geschwindigkeitskonstanten $k'_{j,\text{eff}}$, bezogen auf die Summe der in dieser Mastergleichungsstudie enthaltenen Peroxyradikale, diskutiert werden. Da neben 1-ISOH auch andere Isopren-OH-Addukte gebildet werden, ist das

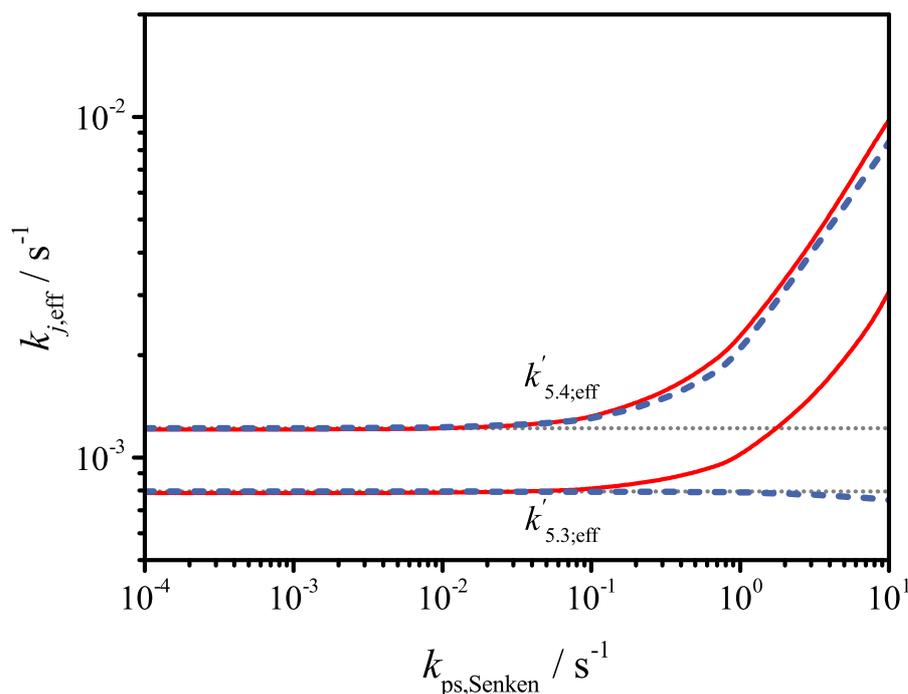


Abbildung 5.13: Effektive Geschwindigkeitskonstanten $k'_{5.3,\text{eff}}$ und $k'_{5.4,\text{eff}}$ (siehe Text) in Abhängigkeit von $k_{\text{ps,Senken}}$. Rote Linien: Mastergleichungsmodell, blaue gestrichelte Linien: Hochdruckmodell, graue gepunktete Linien: Gleichgewichtsmodell.

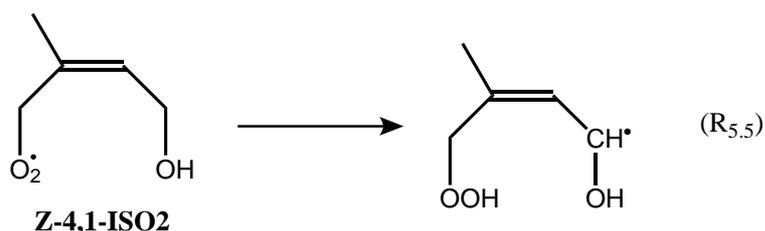
reale Gesamtbild etwas komplizierter (s.u.). Für $R_{5.3}$ kann die effektive Geschwindigkeitskonstante z.B. folgendermaßen definiert werden (analog für $R_{5.4}$):

$$k'_{5.3,\text{eff}} = \frac{R_{5.3}}{[1,2\text{-ISO2}] + [\text{Z-1,4-ISO2}]} = k_{5.3} \frac{[1,2\text{-ISO2}]}{[1,2\text{-ISO2}] + [\text{Z-1,4-ISO2}]} \quad (5.23)$$

Damit ergibt sich $k'_{5.3,\text{eff}} = 7,9 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ sowie $k'_{5.4,\text{eff}} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (für $k_{\text{ps,Senken}} = 0$). Aufgrund des hohen Anteils von 1,2-ISO2 (s. Abb. 5.11) ist $k'_{5.3,\text{eff}}$ identisch mit $k_{5.3}$, während $k'_{5.4,\text{eff}}$ zwei Größenordnungen niedriger als $k_{5.4}$ ist, da das Isomer Z-1,4-ISO2, das diese Reaktion eingehen kann, nur $<1\%$ der von 1-ISOH ausgehenden Peroxyradikal-Population ausmacht. Abb. 5.13 zeigt die Abhängigkeit der $k'_{j,\text{eff}}$ von $k_{\text{ps,Senken}}$. Wie zuvor bereits gefunden, ist eine gute Übereinstimmung der drei Modelle bis $k_{\text{ps,Senken}} \approx 0,1 \text{ s}^{-1}$ gegeben, sodass im Folgenden nur noch das Gleichgewichtsmodell betrachtet wird.

Im Vergleich zum bisher betrachteten, vereinfachten Teilmechanismus müssen bei der Analyse des realen Gesamtsystems zwei wesentliche Änderungen beachtet werden. Zum einen liegen weitere ISOH- und ISO2-Isomere vor, die in Abb. 5.14 schematisch dargestellt sind. Zum anderen sind für 4,3-ISO2 und Z-4,1-ISO2 ebenfalls 1,5-H- bzw. 1,6-H-Verschiebungen möglich [244, 247], die experimentell schwierig von $R_{5.3}$ bzw. $R_{5.4}$ unterscheidbar sind. Die 1,6-H-Verschiebungen von Z-1,4-ISO2 und Z-4,1-ISO2 wurden z.B. in der Arbeit von Crouse *et al.* als *eine* zusammengefasste Reaktion detektiert [253]. Da für die 1,5-H-Verschiebungen in der Literatur bislang keine ex-

perimentellen Daten vorliegen, beschränken sich die folgenden Überlegungen auf die 1,6-H-Verschiebungen $R_{5,4}$ und die entsprechende Reaktion von Z-4,1-ISO2, $R_{5,5}$:



Mit $75,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ist die Schwellenenergie von $R_{5,5}$ etwas geringer als die von $R_{5,4}$ ($82,0 \text{ kJ mol}^{-1}$) [249]. Dementsprechend ist die in dieser Arbeit berechnete Geschwindigkeitskonstante $k_{5,5}^{\infty} = 2,0 \text{ s}^{-1}$ zehn mal größer als $k_{5,4}^{\infty}$. Bei der Berechnung der effektiven Geschwindigkeitskonstanten wurden jetzt die relativen Konzentrationen aller ISO2-Isomere berücksichtigt. Dazu wurden zunächst die Verzweungsverhältnisse von $R_{5,1}$ [259] herangezogen. Es wurde angenommen, dass die ISOH-Isomere untereinander nicht umgewandelt werden können, da keine energetisch günstigen Pfade für entsprechende Isomerisierungen existieren und die indirekte Umwandlung – *via* OH-Dissoziation und -Addition – zu langsam ist. Die ISO2-Isomere können dagegen,

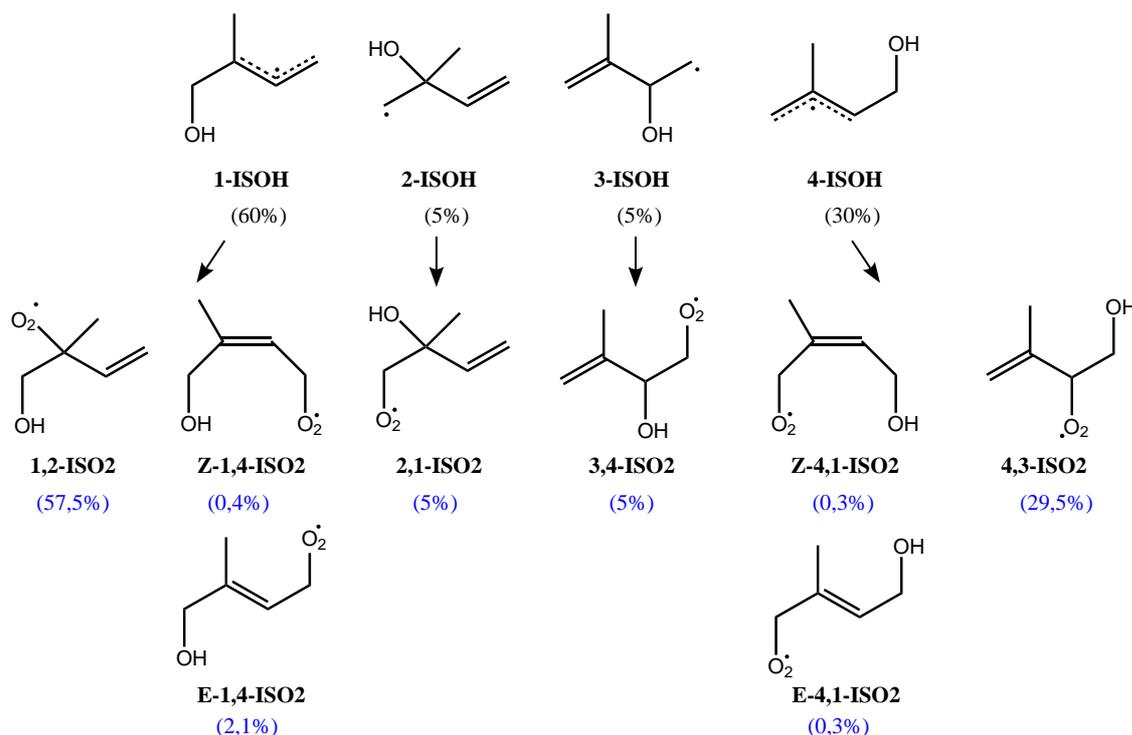


Abbildung 5.14: Übersicht aller ISOH- und ISO2-Regio-Isomere. Die angegebenen Ausbeuten der ISOH-Bildung (schwarz) wurden Ref. [259] entnommen. Die relativen Häufigkeiten der ISO2-Isomere (blau) ergeben sich aus der Kombination der ISOH-Ausbeuten mit den relativen Gleichgewichtskonzentrationen der ISO2-Spezies bei 298 K (s. Text).

wie gezeigt wurde, über die entsprechende O₂-Dissoziation und -Addition schnell ineinander umgewandelt werden. Es wurde weiterhin angenommen, dass die relativen Konzentrationen der von einem bestimmten ISOH-Kanal stammenden ISO2-Spezies den relativen Konzentrationen im chemischen Gleichgewicht entsprechen. Die Gleichgewichtskonstanten wurden mit Beziehungen der statistischen Thermodynamik [218] berechnet. Gewichtet mit den relativen Ausbeuten von R_{5,1} ergibt sich die zu erwartende Verteilung der ISO2-Isomere, die in Abb. 5.14 in blau eingezeichnet ist. Damit werden die folgenden effektiven Geschwindigkeitskonstanten erhalten:

$$k_{5.4,\text{eff}} = k_{5.4} \frac{[\text{Z-1,4-ISO2}]}{\sum_i [\text{ISO2}_i]} = 8,0 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}, \quad (5.24)$$

$$k_{5.5,\text{eff}} = k_{5.5} \frac{[\text{Z-4,1-ISO2}]}{\sum_i [\text{ISO2}_i]} = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}. \quad (5.25)$$

5.3.4 Vergleich mit Experimenten und anderen theoretischen Arbeiten

In einer experimentellen Studie von Crouse *et al.* [253] wurde die Geschwindigkeitskonstante der 1,6-H-Verschiebungen R_{5,4} und R_{5,5} mit der Methode der Relativgeschwindigkeiten gemessen. Folgende Reaktion diente als Referenz:



wobei ISOPOOH das resultierende Hydroperoxid bezeichnet (siehe auch Abb. 5.1). Für R_{5,3} (und die analoge Reaktion von 4,3-ISO2) konnte in dem Experiment keine Geschwindigkeitskonstante bestimmt werden. Bei 295 K ergab sich in Ref. [253] für die Isomerisierungen die Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{isom}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; für 298 K resultiert aus dem dort angegebenen Arrhenius-Ausdruck $k_{\text{isom}} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Im vorherigen Abschnitt wurde bereits dargelegt, dass beim Vergleich der experimentellen Daten mit den theoretischen Geschwindigkeitskonstanten Sorgfalt geboten ist. Die gemessene Größe k_{isom} muss mit der Summe der berechneten effektiven Geschwindigkeitskonstanten verglichen werden, also $k_{5.4,\text{eff}} + k_{5.5,\text{eff}} = 6,8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Der berechnete Wert ist fast um einen Faktor drei höher als der experimentelle. Es muss allerdings auch beachtet werden, dass die Autoren von Ref. [253] eine Unsicherheit von $\pm 50\%$ für den Quotienten $k_{\text{isom}}/k_{5.6}$ angeben. Der Absolutwert von k_{isom} hängt von der Genauigkeit von $k_{5.6}$ ab, wobei für diese Geschwindigkeitskonstante in der Literatur lediglich ein experimenteller Wert existiert: Boyd *et al.* geben für 298 K $k_{5.6} = 1,7 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ mit einer abgeschätzten Unsicherheit von $\pm 20\%$ an [264]. Die Abweichung zwischen Theorie und Experiment kann neben Fehlern in den Geschwindigkeitskonstanten selbst auch durch Unsicherheiten der relativen ISO2-Konzentrationen zustande kommen, da die effektiven Geschwindigkeitskonstanten sehr sensitiv bezüglich kleiner Abweichungen dieser Molenbrüche sind.

In Ref. [253] wurde auch der kinetische Isotopeneffekt durch zusätzliche Experimente mit Isopren(d8) (C_5D_8) als Reaktant untersucht. Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten, $k_{\text{isom}}/k_{\text{isom}}(\text{d8})$ war ~ 14 , mit einer schwachen, negativen Temperaturabhängigkeit im Bereich $T = 295 \dots 318$ K. In der vorliegenden Arbeit wurde der Isotopeneffekt für die Isomerisierung von Z-1,4-ISO2 ($R_{5,4}$) berechnet. Basis für die Rechnung waren die IRC-Kurve von Nguyen *et al.* [246] für den nicht deuterierten Fall und eine entsprechende selbst berechnete Kurve für den deuterierten Fall. Auch die Schwingungsfrequenzen der deuterierten Spezies wurden mit B3LYP/6-311++G(d,p) neu berechnet. Es wurden für $k_{5,4}/k_{5,4}(\text{d8})$ Werte zwischen 25 und 18 im Temperaturbereich von 318 bis 295 K erhalten. Der berechnete Isotopeneffekt ist also etwa um einen Faktor 1,5 höher als der gemessene. Dabei muss beachtet werden, dass hier näherungsweise nur $R_{5,4}$ betrachtet wurde, im Experiment aber eine Überlagerung von $R_{5,4}$ und $R_{5,5}$ beobachtet wird. Diese Vereinfachung ist ein möglicher Grund für die Diskrepanz, auch wenn der Isotopeneffekt bei $R_{5,5}$ in einer ähnlichen Größenordnung wie bei $R_{5,4}$ liegen sollte. Außerdem wurde vereinfachend angenommen, dass die relativen ISO2-Konzentrationen im perdeuterierten Fall gleich sind wie im undeuterierten, sodass sich der Isotopeneffekt nur auf $k_{5,4}$ selbst auswirkt. Nguyen *et al.* berechneten ebenfalls den Isotopeneffekt von $R_{5,4}$ [246]. Die Autoren erhielten für $k_{5,4}/k_{5,4}(\text{d8})$ im oben angegebenen Temperaturbereich Werte zwischen 37 und 26, was um einen Faktor 1,5 höher als der hier berechnete Isotopeneffekt und um einen Faktor 2 höher als der experimentell gefundene Isotopeneffekt ist.

Die in dieser Arbeit berechneten Geschwindigkeitskonstanten $k_{5,3} = 7,9 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ und $k_{5,4} = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ lassen sich auch mit Werten aus anderen theoretischen Arbeiten vergleichen. In der vorangegangenen Studie [256] wurden $k_{5,3} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ und $k_{5,4} = 6,5 \text{ s}^{-1}$ berechnet, also deutlich höhere Geschwindigkeitskonstanten. Dies lässt sich auf die dort verwendeten, niedrigeren Schwellenenergien aus Refs. [244, 246] zurückführen. Peeters und Mitarbeiter geben $k_{5,3} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ und $k_{5,4} = 0,7 \text{ s}^{-1}$ an [244, 246]. Die Unterschiede zwischen Refs. [256] und [244, 246] sind durch die unterschiedliche Behandlung von Konformeren und inneren Freiheitsgraden zu begründen. In der aktuelleren Studie von Peeters *et al.* [249], deren quantenchemische Daten als Grundlage für die vorliegende Arbeit dienten, wurde $k_{5,3} = 6,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ und $k_{5,4} = 5,2 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ berechnet. Die moderaten Unterschiede zu dieser Arbeit sind auf die Behandlung der inneren Freiheitsgrade und des Tunneleffekts zurückzuführen. Die Geschwindigkeitskonstante $k_{5,3} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ aus der Arbeit von da Silva *et al.* [247] stimmt ebenfalls relativ gut mit dem Wert aus der vorliegenden Arbeit überein.

Neben den Geschwindigkeitskonstanten lassen sich auch die vorhergesagten Konzentrationsverhältnisse im quasistationären Zustand vergleichen. Peeters *et al.* berechneten für das Verhältnis $[Z-1,4-ISO2]/[1,2-ISO2]$ bei niedrigen $k_{\text{ps,Senken}}$ einen Wert von 1,1% [249], verglichen mit 0,6% in dieser Arbeit. Außerdem impliziert das Modell von Peeters *et al.* einen linearen Anstieg von $[Z-1,4-ISO2]/[1,2-ISO2]$ in Abhängigkeit von $k_{\text{ps,Senken}}$, beginnend ab $k_{\text{ps,Senken}} \gtrsim 0,01 \text{ s}^{-1}$. Dadurch ergibt sich für die Molenbrüche in dem für unverschmutzte Luft relevanten Parameterbereich eine deutliche Abweichung vom Gleichgewichtsverhältnis. Das Mastergleichungsmodell aus der vorliegenden Arbeit sagt dagegen voraus, dass $[Z-1,4-ISO2]/[1,2-ISO2]$ bis $k_{\text{ps,Senken}} \lesssim 0,1 \text{ s}^{-1}$

nahezu unabhängig von $k_{\text{ps,Senken}}$ und identisch zum Konzentrationsverhältnis im chemischen Gleichgewicht ist (s. Abb. 5.11). Ein Anstieg von $[\text{Z-1,4-ISO2}]/[\text{1,2-ISO2}]$ ist erst für höhere $k_{\text{ps,Senken}}$ zu beobachten.

Auch die in Ref. [249] berechneten Ausbeuten weisen Unterschiede zu dieser Arbeit auf. Für die Isomerisierungen wurden dort höhere Ausbeuten gefunden ($\sim 50\text{-}15\%$ zwischen $k_{\text{ps,Senken}} = 0,01 \dots 0,1 \text{ s}^{-1}$), und die 1,6-H-Verschiebung dominiert deutlich gegenüber der 1,5-H-Verschiebung. Es muss allerdings betont werden, dass die Ausbeuten in dieser Arbeit nicht direkt mit jenen Daten vergleichbar sind. Sie beziehen sich ausschließlich auf 1-ISOH, während die in Ref. [249] angegebenen Ausbeuten auch die von 4-ISOH ausgehenden Reaktionen beinhalten. Angesichts der schnelleren 1,6-H-Verschiebung von Z-4,1-ISO2 ($R_{5,5}$, s.o.) ist eine höhere Isomerisierungsausbeute nicht verwunderlich. In Ref. [249] wurden außerdem die effektiven Geschwindigkeitskonstanten $k_{5,4,\text{eff}} = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ und $k_{5,5,\text{eff}} = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ erhalten ($k_{\text{ps,Senken}} \rightarrow 0$). Deren Summe $6,2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ stimmt gut mit dem in dieser Arbeit berechneten Wert von $6,8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ überein. Allerdings ergibt sich nach Peeters *et al.* [249] – im Unterschied zu dieser Arbeit – aufgrund der ausgeprägten Abhängigkeit der Konzentrationsverhältnisse von $k_{\text{ps,Senken}}$ auch eine entsprechende Abhängigkeit der $k_{j,\text{eff}}$.

5.4 Fazit und Ausblick

In dieser Studie wurden H-Verschiebungs-Reaktionen von Peroxyradikalen untersucht, die im Reaktionssystem Isopren + OH + O₂ auftreten. Von besonderem Interesse war dabei der Einfluss von nichtthermischen Molekülverteilungen der intermediären Alkyl- und Peroxyradikale auf die Kinetik. Dazu wurden drei Mastergleichungen, die jeweils ein Intermediat beschreiben, miteinander gekoppelt und gelöst. Als Grundlage für die Mastergleichungen wurden spezifische Geschwindigkeitskonstanten aus der RRKM-Theorie bzw. dem vereinfachten SACM verwendet. Gehinderte innere Rotationen in den Radikalen und Übergangszuständen wurden dabei ebenso berücksichtigt wie der Tunneleffekt bei den H-Verschiebungen.

Die Lösung der Mastergleichungen erfolgte mit drei verschiedenen Kopplungsschemata: in der Näherung doppelter Aktivierung wurde die Reaktionssequenz Isopren + OH \rightarrow ISOH und ISOH + O₂ \rightarrow ISO2 betrachtet, wobei der zweite Schritt in der Mastergleichung von ISOH als irreversibel behandelt wurde. Damit wurde der Einfluss der O₂-Dissoziation von ISO2 auf die Population von ISOH vernachlässigt. In der Näherung einfacher Aktivierung wurde vorausgesetzt, dass ISOH vollständig durch Stöße stabilisiert wird. Somit musste ISOH nicht durch eine Mastergleichung beschrieben werden, und es resultierten entkoppelte Mastergleichungen für die beiden betrachtete Isomere von ISO2. Die realistischste der Kopplungsmethoden ist die „reversible Kopplung“: hier wurde die Reversibilität der O₂-Addition berücksichtigt, zudem wurde keine thermische Näherung für die ISOH-Population angenommen. Für

die quasistationäre Lösung dieses gekoppelten Systems wurde ein iteratives Verfahren entwickelt, dessen Konvergenz im gegenwärtigen Fallbeispiel demonstriert werden konnte.

In der Näherung der doppelten Aktivierung ergab sich für 1-ISOH aufgrund der schnellen Folgereaktion eine Population, die sich deutlich von einer Boltzmann-Verteilung unterscheidet. Die Rückreaktion $R_{5,1}$ zu Isopren + OH stellte sich als vernachlässigbar heraus. Infolge der Nichtgleichgewichts-Verteilung von 1-ISOH resultierten auch für ISO2 nichtthermische Populationen mit kleinen Anteilen von quasi-doppelt aktivierten Molekülen. Dementsprechend waren die berechneten Geschwindigkeitskonstanten der unimolekularen Reaktionen deutlich höher als die entsprechenden Hochdruckgrenzwerte. Allerdings waren die Verzweigungsverhältnisse zwischen Vorwärts- und Rückreaktion durch die chemische Aktivierung nahezu unbeeinflusst; die Rückreaktion zu ISOH + O₂ blieb dominant.

Die Irreversibilitäts-Annahme der O₂-Addition musste daher in Frage gestellt werden. Aufgrund der Möglichkeit mehrfacher O₂-Additions-Dissoziations-Zyklen ist die Stoßstabilisierung von ISOH wahrscheinlich. Dementsprechend wurde die Schlussfolgerung gezogen, dass ein doppelt aktivierter Mechanismus nicht wirksam sein kann. Es wurde daher die Näherung einfacher chemischer Aktivierung angewendet. In diesem Szenario ergaben sich für ISO2 Boltzmann-Verteilungen, da die Stabilisierung der einfach aktivierten Peroxyradikale gegenüber den unimolekularen Reaktionen dominierte. Dementsprechend waren die berechneten Geschwindigkeitskonstanten identisch mit den Hochdruckgrenzwerten.

Zur Verifikation dieser Methode wurde zusätzlich das reversibel gekoppelte System der drei Mastergleichungen mit einem neu entwickelten, iterativen Verfahren gelöst. Die resultierenden ISOH-Populationen wiesen zwar nichtthermische Anteile auf, allerdings deutlich schwächer ausgeprägt als in der Näherung doppelter Aktivierung. Die ISO2-Populationen waren nahezu vollständig thermalisiert; für die Geschwindigkeitskonstanten resultierten die Hochdruckgrenzwerte. Die Näherung der einfachen Aktivierung erwies sich demnach in dem vorliegenden Problem als adäquat.

Darüber hinaus wurde in dieser Studie der Einfluss von konkurrierenden bimolekularen Reaktionen der Peroxyradikale auf die Mastergleichungsergebnisse untersucht. Diese Reaktionen wurden als irreversible Senken beschrieben und durch eine Brutto-Geschwindigkeitskonstante $k_{ps,Senken}$ repräsentiert. Letztere wurde als Parameter behandelt und zwischen 0 und 10 s^{-1} variiert. Die Zunahme von $k_{ps,Senken}$ bedingte einen stärkeren nichtthermischen Charakter der Molekülverteilungen. Jedoch zeigte sich für $k_{ps,Senken} \leq 0,1\text{ s}^{-1}$ (typisch für die Atmosphäre in entlegenen Waldgebieten) eine sehr gute Übereinstimmung zwischen dem detaillierten Mastergleichungsmodell und einem vereinfachten Modell, bei dem für alle Reaktionen Hochdruckbedingungen angenommen wurden. Für größere Werte von $k_{ps,Senken}$ ergab sich eine zunehmende Abweichung beider Modelle, allerdings sind in diesem Bereich die bimolekularen Reaktionen ohnehin dominant. Im Bereich $0,01\text{ s}^{-1} < k_{ps,Senken} < 0,1\text{ s}^{-1}$ ergaben sich mit dem detaillierten Modell Gesamt-Isomerisierungsausbeuten $Y_{5,3} + Y_{5,4}$ zwischen 17 und 2%. Dabei war der Beitrag von $R_{5,4}$ ca. 1,5-2 mal größer als der von $R_{5,3}$.

Für die 1,5-H-Verschiebung von 1,2-ISO2 und die 1,6-H-Verschiebung von Z-1,4-ISO2 bei 298 K resultierten die kanonischen Geschwindigkeitskonstanten $k_{5,3}^{\infty} = 7,9 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ und $k_{5,4}^{\infty} = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$. Wie erwähnt, sind dies die für kinetische Modellierungen relevanten Größen. Die Übereinstimmung mit zuvor veröffentlichten Daten von Peeters *et al.* [244, 249] und da Silva *et al.* [247] ist zufriedenstellend.

Zum Vergleich mit experimentellen Daten wurde zusätzlich die Geschwindigkeitskonstante $k_{5,5}^{\infty} = 2,0 \text{ s}^{-1}$ für die 1,6-H-Verschiebung von Z-4,1-ISO2 berechnet. Als effektive – d.h. um die ISO2-Isomeren-Verteilung korrigierte – Geschwindigkeitskonstante für beide 1,6-H-Verschiebungen ergab sich damit $k_{\text{isom}} = k_{5,4,\text{eff}} + k_{5,5,\text{eff}} = 6,8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. In der experimentellen Arbeit von Crouse *et al.* [253] wurde $k_{\text{isom}} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ gefunden. Ob die moderate Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment von Unsicherheiten in den berechneten Schwellenenergien oder in den Experimenten nach der Relativmethode herrührt, kann nicht abschließend geklärt werden. Die Übereinstimmung zwischen dem gemessenen und berechneten Isotopeneffekt der 1,6-H-Verschiebung ist gut.

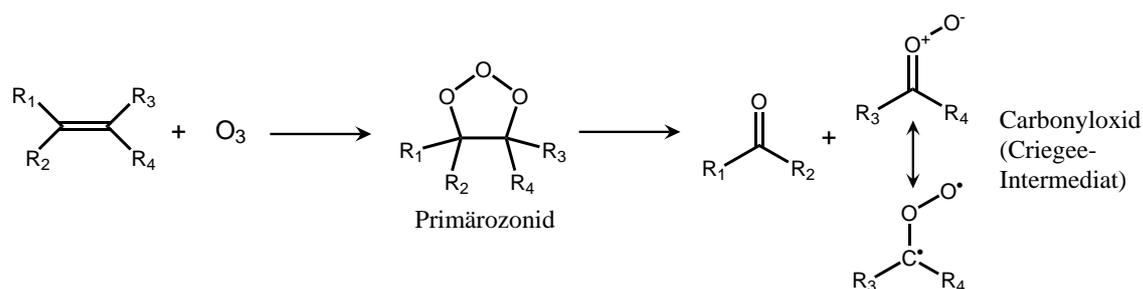
Ein Ansatzpunkt für zukünftige Untersuchungen ist die Zusammenfassung der drei gekoppelten Spezies zu einer Mastergleichung. Damit könnten die üblichen Lösungsmethoden (s. Abschn. 3.2) angewendet werden, und es wäre zudem eine zeitabhängige Analyse des Systems mit unterschiedlichen Anfangsbedingungen möglich. Nach einer kurzen Induktionsphase sollte die entsprechende zeitabhängige Lösung in die mit dem iterativen Verfahren erhaltene selbstkonsistente Lösung übergehen. Auch eine Einbindung des 4-ISOH-Reaktionspfades in das Mastergleichungsmodell wäre denkbar. Neben Verbesserungen der theoretischen Modelle sind auch zusätzliche, im Idealfall isomerenspezifische, experimentelle Daten der Elementarschritte wünschenswert. Dadurch wäre eine zuverlässigere Validierung der mit unterschiedlichen Modellen berechneten kinetischen Daten möglich.

6 Ozonolyse von Cyclohexen: Kinetik und Produktausbeuten in Abhängigkeit vom Druck

6.1 Einleitung

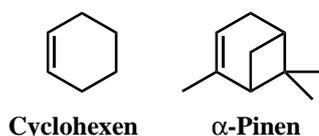
Die Ozonolyse, eine durch die Addition von Ozon (O_3) an eine C–C-Mehrfachbindung initiierte Reaktionssequenz, gehört zu den wichtigsten oxidativen Abbaupfaden für ungesättigte Kohlenwasserstoffe in der Troposphäre [2,13]. Eine bedeutende, natürlich vorkommende Stoffklasse mit einer großen Strukturvielfalt sind die Terpene, die in vielen pflanzlichen Organismen präsent sind und in die Atmosphäre emittiert werden [3]. Das Molekülgerüst von Terpenen ist aus mindestens zwei Isopren-Einheiten (C_5) aufgebaut; für die Atmosphärenchemie sind dabei vor allem die flüchtigen, meist ungesättigten Monoterpene (C_{10}) relevant. Die Ozonolyse von Terpenen führt zum einen zur Bildung von oxidierten, schwer flüchtigen Verbindungen, die zum Wachstum von sekundären organischen Aerosolpartikeln beitragen [15, 265, 266]. Zum anderen wurde gezeigt, dass in der Regel OH-Radikale mit signifikanten Ausbeuten entstehen [267]. Donahue *et al.* konnten erstmals eindeutig nachweisen, dass diese OH-Bildung direkt durch den Ozonolyse-Mechanismus erfolgt [268]. Der Abbau von Terpenen durch O_3 ist damit eine potentielle nichtphotolytische Quelle des Hydroxylradikals in der Troposphäre [269].

Schönbein entdeckte und dokumentierte die Reaktion von O_3 mit Ethen bereits Mitte des 19. Jahrhunderts (siehe z.B. Ref. [270]). Erste systematische Untersuchungen dieser Reaktionsklasse im Kontext der organischen Synthese wurden von Harries durchgeführt [271]. Wesentliche Beiträge zur Aufklärung des Ozonolyse-Mechanismus in der kondensierten Phase wurden von Criegee geleistet [272]. So postulierte er beispielsweise die Spaltung des 1,2,3-Trioxolans (Primärozonid), welches durch eine 1,3-dipolare Cycloaddition von O_3 an das Alken entsteht, in eine Carbonylverbindung und ein Carbonyloxid:



Das Carbonyloxid wird heutzutage meist als Criegee-Intermediat bezeichnet. Die Rolle der Ozonolyse für die Chemie von atmosphärischen Spurengasen ist ebenfalls seit langem bekannt, weshalb auch der Mechanismus in der Gasphase in zahlreichen Arbeiten untersucht wurde (siehe z.B. Ref. [273]). In jüngster Vergangenheit hat die Ozonolyse-Forschung einen Aufschwung erlebt [274], nachdem es Welz *et al.* erstmals gelang, das Criegee-Intermediat CH_2OO in der Gasphase nachzuweisen und mit kinetischen Methoden zu untersuchen [275]. Bei Experimenten dieser Art dient die Photolyse von CH_2I_2 oder i.A. von Diiodalkanen in Anwesenheit von O_2 als Criegee-Intermediat-Quelle. Da dieser Reaktionspfad weniger exotherm als die Ozonolyse-Reaktion selbst ist, wird die Stabilisierung der Carbonyloxide begünstigt und damit deren Detektion vereinfacht. Durch die Wahl geeigneter Versuchsanordnungen ist es allerdings auch möglich, kinetische Informationen über Criegee-Intermediate zu erhalten, die tatsächlich durch die Ozonolyse eines Alkens gebildet werden. Beispielsweise untersuchten Zeuch und Mitarbeiter die Reaktion der von β -Pinen abgeleiteten Criegee-Intermediate mit SO_2 [276]; Berndt *et al.* konnten Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen $\text{CH}_2\text{OO} + \text{M}$, $\text{CH}_2\text{OO} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_2\text{OO} + \text{H}_3\text{CCHO}$ und $\text{CH}_2\text{OO} + \text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_3$ experimentell bestimmen [277].

Der generelle Mechanismus der Ozonolyse von gasförmigen Alkenen ist in den Übersichtsartikeln von Johnson und Marston [278] und Donahue [279] beschrieben. Eine detaillierte Diskussion zum Mechanismus des in dieser Arbeit behandelten Fallbeispiels Cyclohexen + Ozon findet sich in Abschn. 6.2. Cyclohexen ($\text{c-C}_6\text{H}_{10}$) eignet sich als vereinfachte Modells substanz für endozyklische Terpene wie α -Pinen:

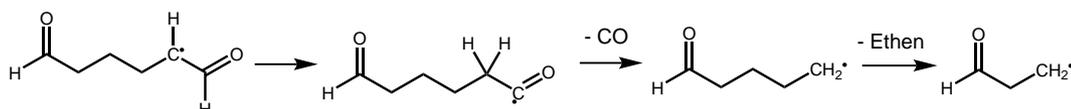


Aufgrund der Symmetrie ist für $\text{c-C}_6\text{H}_{10}$ die Anzahl der Reaktionszweige bei der Ozonolyse deutlich geringer, sodass die Mechanismus-Aufklärung erleichtert wird. Zahlreiche experimentelle Studien [267, 280–289] beschäftigten sich daher mit der Reaktion



Eine umfassendere Literatursammlung findet sich z.B. in Ref. [289]. Dagegen ist die Anzahl der zu diesem Reaktionssystem veröffentlichten theoretischen Studien deutlich geringer. In der Arbeit von Fenske *et al.* [282] wurden das Primärozonid und die Übergangszustände für die Criegee-Intermediat-Bildung für **c**-C₆H₁₀ und weitere Alkene mit B3LYP/6-31G(d,p) untersucht. Die erhaltenen Daten dienen zur qualitativen Interpretation der gemessenen OH-Ausbeuten. In der Studie von Chuong wurden quantenchemische Rechnungen (B3LYP/6-31G(d)) mit Mastergleichungen kombiniert, um die Konkurrenz zwischen Stabilisierung und unimolekularen Reaktionen für das Primärozonid, das Criegee-Intermediat und das Vinylhydroperoxidⁱ zu analysieren. In der jüngst veröffentlichten Studie von Rissanen *et al.* [289] wurden quantenchemische Rechnungen auf hohem Niveau (CCSD(T)-F12a/VDZ-F12// ω B97XD/aug-cc-pVTZ) durchgeführt. Allerdings stand nicht der primäre Mechanismus der Reaktion R_{6,0} im Mittelpunkt, sondern die Folgechemie von intermediären Radikalen aufgrund von mehrfachen O₂-Additions-Isomerisierungs-Sequenzen.

In zwei kürzlich veröffentlichten Studien von Zeuch und Mitarbeitern wurde die Ozonolyse von 1-Methyl-cyclohexen, Methylen-cyclohexan, α -Pinen, β -Pinen [290] sowie Cyclohexen [291] experimentell untersucht. Dabei war vor allem die Ausbeute an kleinen Molekülen (z.B. CO, Ethen, Keten) sowie sekundären organischen Aerosolen in Abhängigkeit vom Druck von Interesse. Die Messungen wurden bei 295 K in einem Druckbereich von 20 bis 1000 mbar durchgeführt. Die Detektion und Quantifizierung der gasförmigen Spezies erfolgte mittels Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie; die Ausbeuten und Größenverteilungen der Aerosole wurden mit einem Partikelgrößen-Analysator (engl. *Scanning Mobility Particle Sizer*, SMPS) bestimmt. In beiden Studien wurde mit steigendem Druck eine Erhöhung der Aerosolpartikel-Ausbeute gefunden, gleichzeitig nahm die Ausbeute der kleinen Fragmentmoleküle ab. Dies wurde in Refs. [290, 291] mit einem chemisch aktivierten Mechanismus erklärt, der bei niedrigem Druck bevorzugt zur prompten Isomerisierung und Fragmentierung, bei hohem Druck dagegen zur Stabilisierung der entsprechenden Intermediate führt. Diese stabilisierten Intermediate könnten in Folgeschritten weiter oxidiert werden und schließlich als schwer flüchtige Verbindungen zum Aerosolwachstum beitragen. Im Fall von **c**-C₆H₁₀ wurden die Moleküle CO (Ausbeuten 85-31%), Ethen (28-4%) und Ameisensäure (10-4%) detektiert. Der Schlüsselschritt des für die CO- und Ethen-Bildung vorgeschlagenen Mechanismus ist eine 1,2-H-Verschiebung in einem Vinyloxy-artigen Radikal mit zwei darauffolgenden C-C-Bindungsbrüchen [290, 291]:



Das Ziel der vorliegenden Studie war es, den Mechanismus und die Kinetik der Reaktion R_{6,0} mit Hilfe von quantenchemischen und Mastergleichungs-Rechnungen zu

ⁱDiese Spezies ist ein Isomerisierungsprodukt des Criegee-Intermediats, s. Abschn. 6.2.2.

untersuchen. Das Augenmerk lag insbesondere darauf, die resultierenden Modellvorhersagen mit den in Ref. [291] gefundenen druckabhängigen Produktausbeuten zu vergleichen. Als Basis diente der oben beschriebene Mechanismus, der allerdings modifiziert und maßgeblich erweitert wurde. Aufgrund der ausgeprägten Rolle der chemischen Aktivierung, die teilweise über mehrere Reaktionsschritte hinweg erhalten bleibt, war eine Beschreibung mit gekoppelten Mastergleichungen nötig. Da die Reversibilität der Reaktionsschritte – mit Ausnahme der Startreaktion – in diesem Fallbeispiel vernachlässigt werden kann, ist die gekoppelte Beschreibung allerdings weniger kompliziert als beispielsweise in Kap. 5 beschrieben. Die zugrundeliegenden *ab-initio*-Rechnungen auf CCSD(T)-Niveau – basierend auf DFT-Geometrien – wurden im Rahmen dieser Arbeit selbst durchgeführt.

6.2 Charakterisierung des Potentialdiagramms und des Mechanismus

6.2.1 Quantenchemische Methodik

Die Molekülgeometrien und Schwingungswellenzahlen wurden mit DFT-Rechnungen auf B3LYP/6-311+G(d,p)-Niveau erhalten. Die resultierenden kartesischen Koordinaten, unskalierten Schwingungswellenzahlen und Rotationskonstanten für alle stationären Punkte sind im Anhang (8.3.1 und 8.3.2) aufgeführt. Die Schwingungswellenzahlen wurden mit dem empirischen Faktor 0,969 (0,989 für ZPVE-Korrekturen) skaliert [199]. Eine Ausnahme sind der präreaktive Cyclohexen-O₃-Komplex (**cHex-O₃**) sowie der Übergangszustand **TS6.2** zwischen diesem Komplex und dem Primärozonid (s. Abb. 6.1). Für diese wurde MP4/cc-pVDZ verwendet, da frühere Ozonolyse-Studien gezeigt haben, dass die DFT für diese Spezies keine zuverlässigen Resultate ergibt [292, 293]. Die entsprechenden Schwingungswellenzahlen wurden mit 0,967 skaliert [198]. IRC-Rechnungen (B3LYP bzw. MP4, s.o.), ausgehend von allen Sattelpunkten, dienten der Verifikation, dass die Übergangszustände die vermuteten Intermediate miteinander verbinden. Bei H-Transfers waren die IRCs auch Grundlage für Tunnel-Korrekturen nach der WKB-IRC-Methode. Für alle relevanten stationären Punkte wurden Einzelpunkt-Rechnungen mit CCSD(T) durchgeführt. Folgende Basissatzextrapolation ergab die für die kinetische Analyse verwendeten Energien:

$$E_{\text{CCSD(T)/CBS-ex}} = E_{\text{HF}}^{\infty} + E_{\text{corr}}^{\infty} + E_{\text{ZPVE}}. \quad (6.1)$$

E_{HF}^{∞} und E_{corr}^{∞} basierten auf den Beziehungen in Gl. (3.121) und (3.122). E_{corr}^{∞} wurde mit den Basissätzen cc-pVDZ und cc-pVTZ berechnet, für E_{HF}^{∞} wurden zusätzlich HF/cc-pVQZ-Rechnungen einbezogen. Der Nullpunktschwingungskorrektur lagen die skalierten B3LYP- bzw. MP4-Daten zugrunde. Um einen Fehler durch die Verwendung unterschiedlicher Methoden für die ZPVE-Korrektur zu vermeiden, wurden für **c-C₆H₁₀** und **O₃** zusätzliche MP4-Rechnungen durchgeführt. Dadurch konnten die

Energien von **cHex-O₃** und **TS6.2** relativ zu den Edukten ohne Vermischung verschiedener ZPVE-Korrekturen bestimmt werden. Die Energie der Spezies **TS6.6b**, **BOR**, **TS6.7b** und **TS6.8b** (s. Abb. 6.4) wurde nicht nach Gl. (6.1) berechnet; dies wird im späteren Verlauf näher erläutert. Alle quantenchemischen Rechnungen erfolgten mit dem Programmpaket GAUSSIAN 09 [195].

Die meisten DFT-Rechnungen wurden mit beschränkten Determinanten (engl. *restricted*, R) durchgeführt, Ausnahmen waren alle Radikale mit $S = 1/2$ (*unrestricted*, U) sowie Singulett-Spezies mit (partiell) Biradikalcharakter: **O₃**, **TS6.6a**, **VTR-OH**, **TS6.6b**, **BOR**, **TS6.7b** und **TS6.8b**. Letztere wurden mit der BS-UDFT-Methode beschrieben (siehe dazu Abschn. 6.2.3). Beim Criegee-Intermediat war die RDFT-Wellenfunktion stabil bezüglich einer RDFT → UDFT-Relaxation (siehe auch Ref. [22]). Für die CCSD(T)-Rechnungen wurden lediglich bei Dublett-Spezies sowie für **TS6.6a** und **VTR-OH** UHF-Determinanten verwendet, ansonsten kamen RHF-Referenzen zum Einsatz. Saito *et al.* haben gezeigt, dass die Benutzung von RC-CSD(T) für die Anfangsschritte sinnvoller ist als UCCSD(T) [294]. Für die **VHP**-Dissoziation wurden sowohl RCCSD(T)- als auch UCCSD(T)-Rechnungen durchgeführt (s.u.).

6.2.2 Anfangsschritte und VHP-Pfad

In Abb. 6.1 sind die Anfangsschritte des Mechanismus sowie der Vinylhydroperoxid-Pfad (VHP), einer der beiden Hauptzweige, veranschaulicht. Das entsprechende Potentialdiagramm ist in Abb. 6.2 dargestellt. Zunächst bildet sich aus den Reaktanten ein schwach gebundener van-der-Waals-Komplex **cHex-O₃** (**R_{6.1}**). Von diesem ausgehend findet eine konzertierte Cycloaddition der **O₃**-Einheit an die Doppelbindung des Olefins statt (**R_{6.2}**). Der entsprechende Übergangszustand **TS6.2** liegt ca. 10 kJ mol⁻¹ oberhalb der Reaktanten und führt zur stark exothermen Bildung des Primärozonids (**POZ**). Aufgrund der hohen inneren Energie kann der Trioxolan-Ring im **POZ** gespalten werden, was zur Bildung eines Criegee-Intermediats (**CI**) und einer Carbonyleinheit führt (**R_{6.3a/b}**). Die Besonderheit von **c-C₆H₁₀** und anderen endozyklischen Alkenen liegt darin, dass die Carbonyleinheit im **CI** verbleibt, wohingegen im Normalfall eine Dissoziation in zwei getrennte Moleküle stattfindet. Dies hat auch zur Konsequenz, dass die Reaktionsenthalpie aus der exothermen **POZ**-Spaltung (*und* zusätzlich aus der **POZ**-Bildung, wie später gezeigt wird) zunächst vollständig im **CI** gespeichert ist.

Das **CI** kann in zwei verschiedenen Konfigurationen vorliegen, die hier gemäß der üblichen Konvention [278] benannt wurden: im **syn-CI** zeigt die **O₂**-Einheit in Richtung des Alkylrests, im **anti-CI** in Richtung des Wasserstoff-Atoms. Der Übergangszustand **TS6.3b** für die **anti-CI**-Bildung liegt ca. 7 kJ mol⁻¹ niedriger als der für die **syn-CI**-Bildung (**TS6.3a**). In Abb. 6.1 wurde für die Lewis-Formel des **CI**s die Zwitterionenform gewählt. Oft findet sich in der Literatur auch eine biradikalische Schreibweise, nach neueren Erkenntnissen beschreibt jedoch die zwitterionische Grenzformel den elektronischen Charakter besser [22, 295]. Dies ist auch anhand der hohen

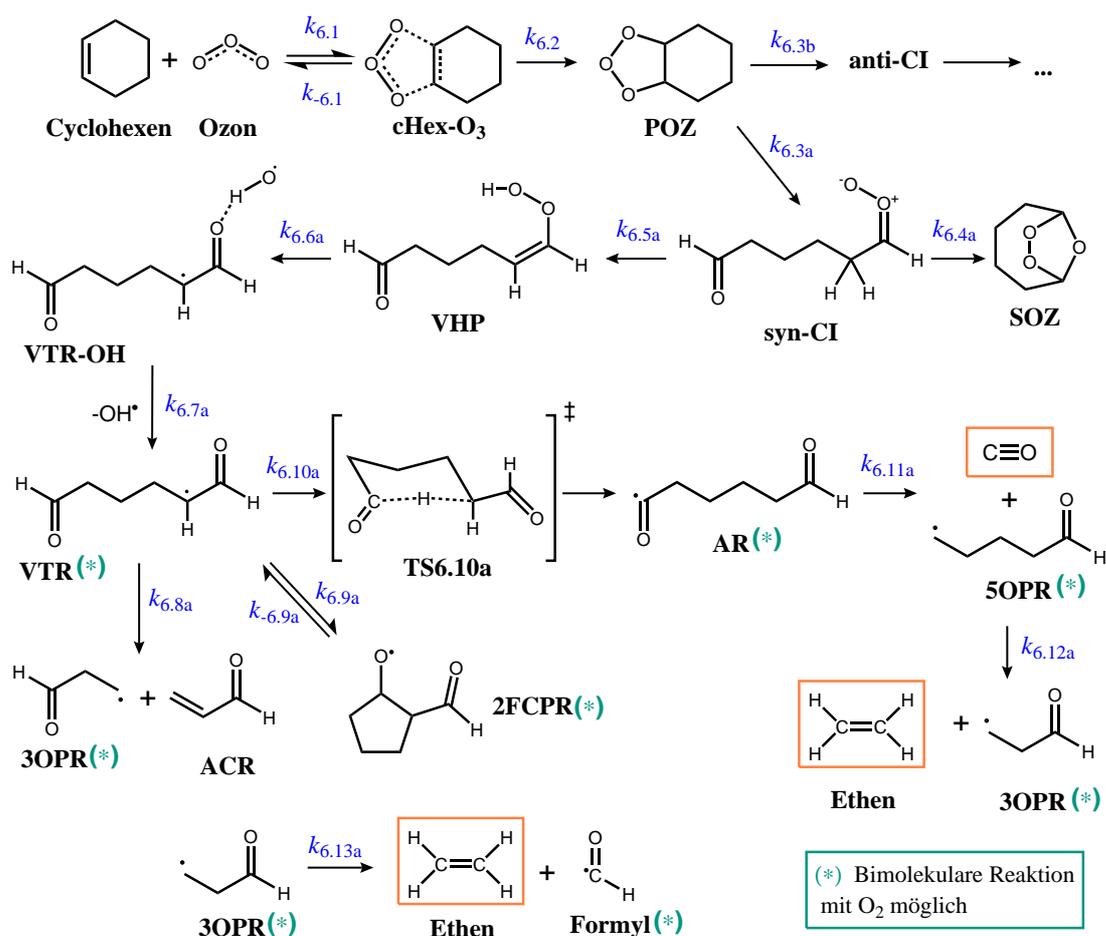


Abbildung 6.1: Mechanismus der Cyclohexen-Ozonolyse: Anfangsschritte und Vinylhydroperoxid-Pfad. Die Molekülbezeichnungen sind im Text erläutert.

Rotationsbarriere um die C–O-Bindung ($> 100 \text{ kJ mol}^{-1}$) ersichtlich [22], die dazu führt, dass die *syn*- bzw. *anti*-Isomere jeweils den Beginn von separaten mechanistischen Zweigen markieren: das **syn-CI** führt zum VHP-Pfad, der zunächst diskutiert werden soll, das **anti-CI** zum DIOX-Pfad.

Der VHP-Pfad ist nach dem Vinylhydroperoxid benannt, das durch eine intramolekulare 1,4-H-Verschiebung des **syn-CI** entsteht ($R_{6.5a}$). In Konkurrenz dazu steht die intramolekulare Cycloaddition der Carbonyloxid-Einheit an die Aldehyd-Gruppe ($R_{6.4a}$) unter Bildung eines energetisch günstigen Sekundärozonids (**SOZ**). Deren Barriere ist zwar deutlich niedriger als die der **VHP**-Bildung, allerdings ist $R_{6.4a}$ aufgrund des starren zyklischen Übergangszustands entropisch ungünstiger. Wie später gezeigt wird, spielt dieser Kanal im Fall der **c-C₆H₁₀**-Ozonolyse eine untergeordnete Rolle. Prinzipiell ist von **syn-CI** ausgehend auch eine Zyklisierung zu einem Dioxiran möglich, allerdings ist die Schwellenenergie mit 94 kJ mol^{-1} deutlich höher als die von $R_{6.5a}$ ($63,9 \text{ kJ mol}^{-1}$). Die spezifischen Geschwindigkeitskonstanten sind daher viel niedriger als $k_{6.5a}(E)$, sodass die Reaktion vernachlässigt werden kann.

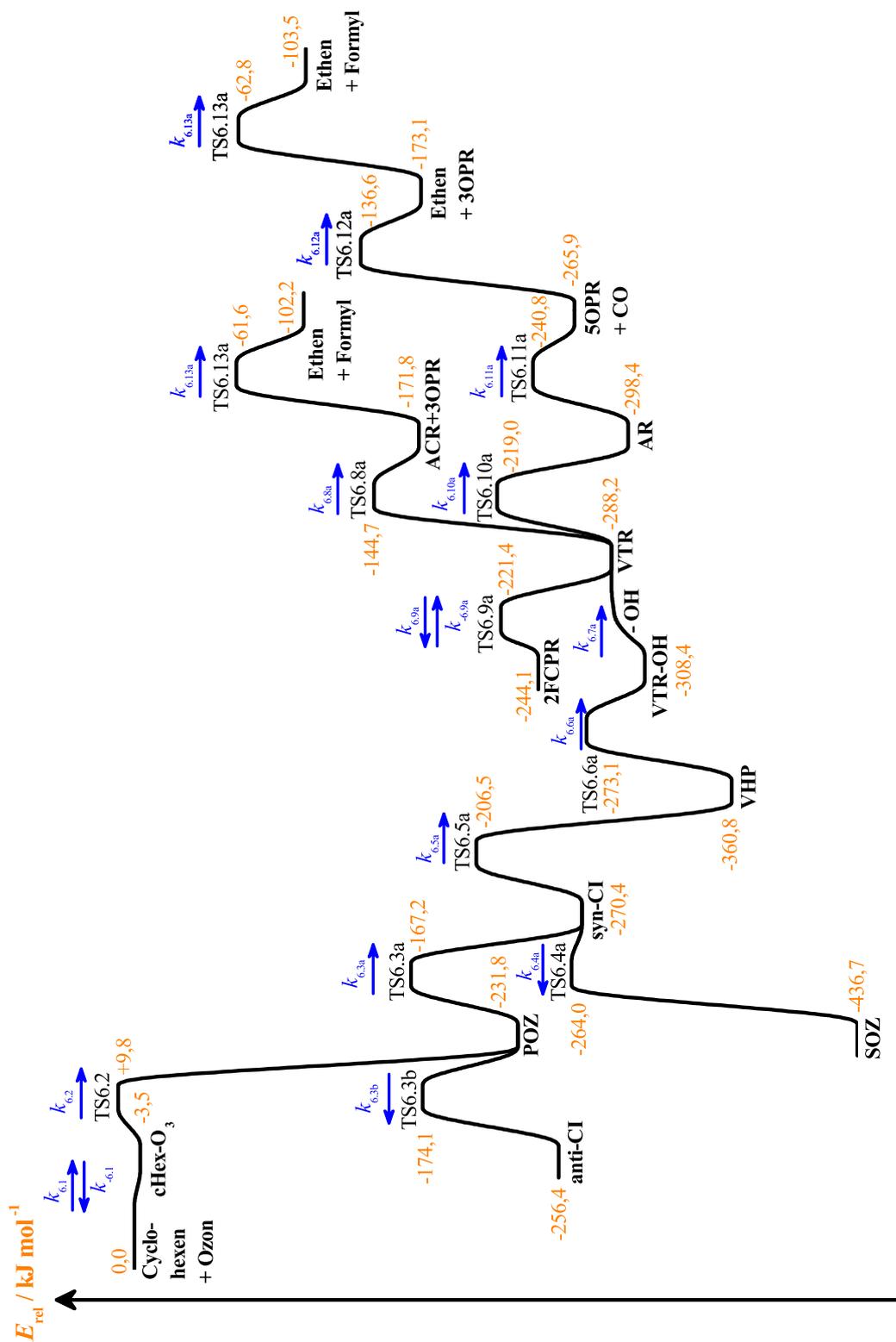


Abbildung 6.2: Potentialdiagramm für die Anfangsschritte und den VHP-Pfad der Cyclohexen-Ozonolyse auf CCSD(T)/CBS-ex//B3LYP/6-311+G(d,p)-Niveau. Ausnahmen gelten für cHex-O₃ und TS6.2a (s. Abschn. 6.2.1).

Die bevorzugte Reaktion des **VHP** ist eine Spaltung der O–O-Bindung, wobei zunächst ein postreaktiver Komplex **VTR-OH** entsteht ($R_{6.6a}$). Mit UCCSD(T) wird für diese Reaktion eine Barriere von $87,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ erhalten; der postreaktive Komplex **VTR-OH** liegt $20,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ unterhalb der Produkte **VTR** + OH. Für die Dissoziation von **VTR-OH** wurde kein Maximum entlang der Reaktionskoordinate gefunden. Die RCCSD(T)-Rechnungen ergaben dagegen eine Barriere von lediglich $61,2 \text{ kJ mol}^{-1}$. Zudem ist der Komplex **VTR-OH** mit RCCSD(T) außergewöhnlich stabil; er liegt $84,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ unterhalb von **VTR** + OH. Damit sagt RCCSD(T) für **VTR-OH** eine größere Stabilität als für das kovalent gebundene **VHP** voraus, was physikalisch fragwürdig ist. Auch die von Kurtén und Donahue für die einfachste VHP-Spezies Hydroperoxyethen berechnete Barriere von $88,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ (MR-CISD(4,4)+D/aug-cc-pVQZ)ⁱⁱ sowie die Bindungsenergie des postreaktiven Komplexes von $26,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ (W1BD) [296] sprechen dafür, dass die UCCSD(T)-Methode diese Reaktion im Gegensatz zu RCCSD(T) adäquat beschreibt. Dementsprechend wurden die UCCSD(T)-Daten für die kinetische Modellierung verwendet.

Infolge der Dissoziation von **VTR-OH** ($R_{6.7a}$) wird neben OH ein Radikal gebildet, das sich vom Vinyloxyradikal $\cdot\text{CH}_2\text{CHO}$ ableitet (engl. *vinyloxy-type radical*, **VTR**). Dieser Schritt ist verantwortlich für die in Experimenten beobachtete OH-Bildung [278,279]. Für das **VTR** ist neben der dargestellten Strukturformel eine alternative Lewis-Formel mit einer C=C-Doppelbindung und einem radikalischen Sauerstoffatom denkbar. Die C–O-Bindungslänge der optimierten Struktur beträgt $1,23 \text{ \AA}$ und ist damit nur unwesentlich länger als eine typische Carbonyl-Doppelbindung. Die benachbarte C–C-Bindung hat eine Länge von $1,43 \text{ \AA}$ und liegt somit zwischen typischen Einfach- und Doppelbindungen. Aufgrund dieser Befunde und der bevorzugten Reaktivität wurde die in Abb. 6.1 dargestellte Schreibweise gewählt. Neben der Addition von O_2 an das radikalische C-Atom von **VTR** sind auch verschiedene unimolekulare Reaktionen möglich: die Spaltung der zentralen C–C-Bindung ($R_{6.8a}$) führt zu Acrolein (**ACR**) und einem 3-Oxopropyl-Radikal (**3OPR**). Die Barriere ist zwar mit $143,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ vergleichsweise hoch, allerdings ist der Übergangszustand locker, sodass $R_{6.8a}$ bei hoher innerer Anregungsenergie mit den restlichen Kanälen konkurrieren kann. Die energetisch günstigste unimolekulare Reaktion ist die intramolekulare Zyklisierung ($R_{6.9a}$) zu einem 2-Formyl-cyclopentyloxy-Radikal (**2FCPR**). Prinzipiell lassen die berechneten spezifischen Geschwindigkeitskonstanten auf eine signifikante Ausbeute von $R_{6.9a}$ schließen. Allerdings muss auch betrachtet werden, welche Folgereaktionen von **2FCPR** möglich sind.

Die am wahrscheinlichsten auftretenden Reaktionen sind in Abb. 6.3 gezeigt; ihre Schwellenenergien wurden mit DFT-Rechnungen bestimmt. Die Rückreaktion zum **VTR** ist dabei die Reaktion mit der niedrigsten Barriere. Lediglich die alternative Ringöffnung zu einem 4-Formyl-5-oxo-pentyl-Radikal (**4F5OPR**) sowie der 1,4-H-Transfer zum (2-Hydroxy-cyclopentyl-)oxomethyl-Radikal (**2HCPOMR**) könnten

ⁱⁱengl. *Multi-Reference Configuration Interaction with Single, Double Excitations and Davidson corrections* (Multi-Referenz-Konfigurationswechselwirkung mit einfachen und doppelten Anregungen sowie Davidson-Korrekturen).

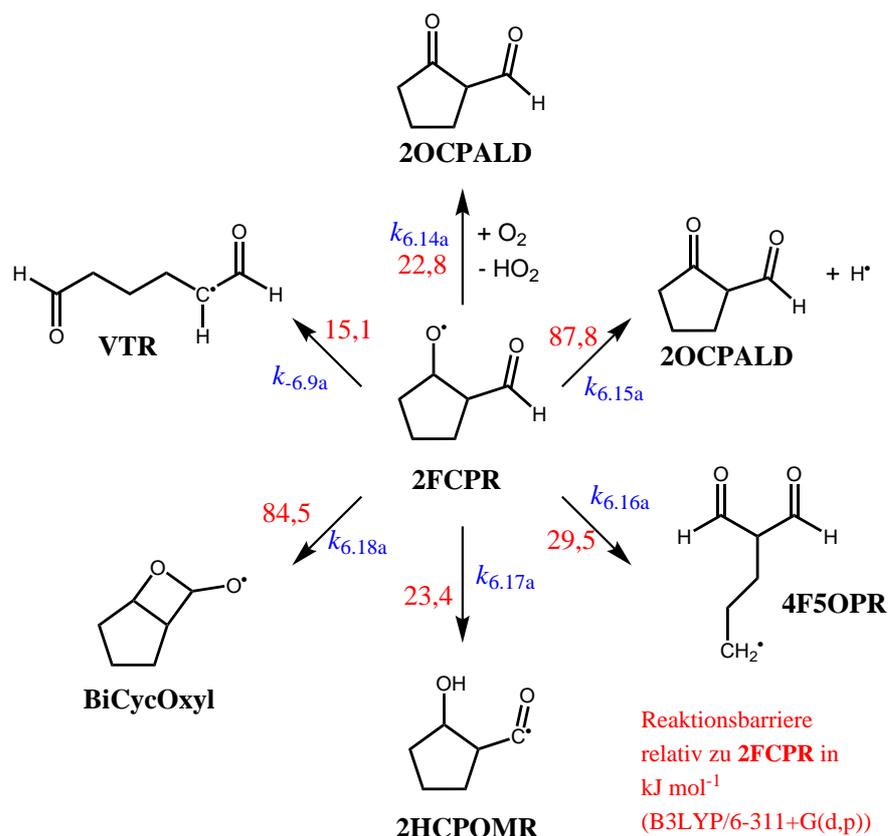


Abbildung 6.3: Uni- und bimolekulare Folgeschritte ausgehend von **2FCPR**.

konkurrenzfähig sein. Die Betrachtung der spezifischen Geschwindigkeitskonstanten (RRKM) zeigte jedoch, dass $R_{6.9a}$ für den relevanten Energiebereich der dominante Reaktionskanal ist. Die bimolekulare Reaktion mit Sauerstoff besitzt zwar eine relativ geringe Barriere von $22,8 \text{ kJ mol}^{-1}$, allerdings ergab eine TST-Rechnung $k_{6.14a} = 1,2 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ bei 295 K. Bei einem Druck von 1 bar und 20% O_2 resultiert eine Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung von $5,7 \text{ s}^{-1}$. Somit ist diese Reaktion zu langsam, um mit der sehr schnellen Rückreaktion zum **VTR** mit $k_{6.9a}^\infty = 9 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ zu konkurrieren. Die Rückisomerisierung ist demnach der einzige relevante Folgeschritt für **2FCPR**. Diese Spezies stellt im kinetischen Modell deshalb eine Art „Sackgasse“ dar. Aufgrund der niedrigeren Energie und höheren Entropie von **VTR** liegt das Isomerisierungsgleichgewicht deutlich auf der Seite der offenkettigen Spezies ($K_{6.9a}^{(eq)}(295 \text{ K}) = 7 \cdot 10^{-9}$). Daher ist es am sinnvollsten, bei der kinetischen Modellierung des **VTR** die Reaktion $R_{6.9a}$ wegzulassen, auch wenn ihre Ausbeute – unter Vernachlässigung der Reversibilität – signifikant ist. Dies konnte auch durch ein simples kinetisches Modell sowie eine Mastergleichungsrechnung unter Berücksichtigung der reversiblen Reaktion $R_{6.9a}$ bestätigt werden: die schnelle Rückreaktion führt zu einer Gleichgewichtseinstellung mit einer verschwindend geringen **2FCPR**-Population, und die Vernachlässigung von $R_{6.9a}/R_{6.9a}$ ändert die Kinetik nicht.

Auf die Folgechemie des **VTR**-O₂-Addukts wird an dieser Stelle nicht näher eingegangen. Es wurde angenommen, dass die nachfolgenden Schritte im Wesentlichen einem Autoxidationsmechanismus unter Bildung von hoch oxidierten Kohlenwasserstoffen entsprechen [289, 297]. Die Bildung der kleinen Moleküle CO, Ethen und Ameisensäure im Verlauf dieses Reaktionspfades wurde also im Modell ausgeschlossen. Stattdessen kann man davon ausgehen, dass die mehrfach oxygenierten Spezies aufgrund ihrer geringen Flüchtigkeit zur Bildung und zum Wachstum von Aerosolpartikeln beitragen.

Die kinetisch günstigste unimolekulare Reaktion des **VTR** ist R_{6.10a}, eine 1,5-H-Verschiebung, die über einen sechsgliedrigen Übergangszustand verläuft (s. Abb. 6.1). Das Produkt dieser Isomerisierung ist ein 5-Formyl-1-oxopentyl-Radikal (kurz: Acylradikal, **AR**). Ein Übergangszustand für die von Carlsson *et al.* [291] vorgeschlagene 1,2-H-Verschiebung (s. Abschn. 6.1) wurde mit B3LYP ebenfalls gefunden, allerdings kann dieser Kanal mit einer berechneten Barriere von 176 kJ mol⁻¹ vernachlässigt werden. R_{6.10a} bildet jedoch das selbe Produkt wie diese 1,2-H-Verschiebung. Daher stellt der Mechanismus von Carlsson *et al.* in modifizierter Form weiterhin eine plausible Erklärung der experimentellen Beobachtungen dar. Das in R_{6.10a} gebildete **AR** kann eine Dissoziation mit einer Schwellenenergie von 57,6 kJ mol⁻¹ eingehen, wobei neben CO ein 5-Oxopentyl-Radikal (**5OPR**) entsteht (R_{6.11a}). Die Rückreaktion zum **VTR** hat eine höhere Barriere (79,4 kJ mol⁻¹) und verläuft über einen starren Übergangszustand verglichen mit der CO-Abspaltung, sodass dieser Kanal nicht berücksichtigt werden muss. Für **5OPR** ist eine weitere Fragmentierung zu Ethen und einem 3-Oxopropyl-Radikal (**3OPR**) zugänglich (R_{6.12a}, E₀ = 129,3 kJ mol⁻¹). **3OPR**, das sowohl in R_{6.8a} als auch R_{6.12a} gebildet wird, kann mit einer Barriere von 110,3 kJ mol⁻¹ zum Formylradikal und einem weiteren Äquivalent Ethen dissoziieren (R_{6.13a}). Für die Spezies **AR**, **5OPR** und **3OPR** ist – ähnlich wie bei **VTR** – als bimolekulare Konkurrenzreaktion jeweils die Rekombination mit O₂ möglich.

Es ist zu erwarten, dass die Isomerisierung des **VTR** (R_{6.10a}) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der experimentell beobachteten CO-Bildung (durch R_{6.11a}) ist. Damit beeinflusst R_{6.10a}, neben R_{6.12a} und R_{6.13a}, auch maßgeblich die nachgeschaltete Ethen-Erzeugung. Für hohe Drücke ist die Stoßstabilisierung und anschließende Rekombination mit O₂ das wahrscheinlichste Schicksal von **VTR**. Aufgrund der anschließenden Autoxidationssequenz sollte dann eine erhöhte Ausbeute an Aerosolen resultieren. Bei niedrigem Druck sollten dagegen die unimolekularen Schritte R_{6.8a} und R_{6.10a} dominieren und somit zur Bildung von CO und Ethen beitragen. Für **AR** ist die Stoßstabilisierung aufgrund der niedrigen Dissoziationsbarriere wahrscheinlich nicht relevant. Für **5OPR** und **3OPR** wird die Stabilisierung bedeutsamer, da die Schwellenenergien der Dissoziationen jeweils relativ hoch sind, und zudem in den vorherigen Schritten ein Teil der inneren Energie durch die Aufteilung auf die Nebenprodukte verloren geht. Daher ist eine geringere Ausbeute von Ethen verglichen mit CO zu erwarten. Es kann angenommen werden, dass für das O₂-Addukt von **5OPR** ähnliche Autoxidationsmechanismen wie beim **VTR**-O₂-Addukt wirksam sind, sodass es letztendlich ebenso zu schwer flüchtigen Substanzen oxidiert wird.

Die in dieser Studie berechneten Barrieren für die Reaktion von **POZ** zu **syn-** bzw. **anti-CI** ($R_{6.3a/b}$) können mit den Daten von Fenske *et al.* [282] verglichen werden. Dort wurden Schwellenenergien von $64,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ (syn) und $56,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ (anti) gefunden, im Vergleich zu $64,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ bzw. $57,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ in dieser Arbeit. Die Übereinstimmung zwischen den B3LYP-Daten von Fenske *et al.* und den Coupled-Cluster-Werten aus dieser Arbeit ist bemerkenswert. In der Studie von Chuong *et al.* [298] wurde für die Bildung des **syn-CI** eine Barriere von $68,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ berechnet, also 4 kJ mol^{-1} höher als in dieser Arbeit. Für die Bildung des **anti-CI** gaben die Autoren dagegen keine Schwellenenergie an. Die Energien von **syn-CI**, **TS6.4a** und **TS6.5a** relativ zu **POZ** weisen Abweichungen $\leq 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ auf. Die berechneten Energien der Spezies **VHP**, **VTR** und vor allem **SOZ** relativ zu **POZ** sind in Ref. [298] deutlich höher als in dieser Arbeit (Differenzen von $15\text{--}35 \text{ kJ mol}^{-1}$). Der gravierendste Unterschied ist jedoch die Energie der Reaktanten **c-C₆H₁₀** + **O₃** relativ zu **POZ** (und damit auch zu den Folgeintermediaten): in Ref. [298] ergab sich für die Additionsreaktion $\Delta E = -258,6 \text{ kJ mol}^{-1}$, im Vergleich zu $\Delta E = -231,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ (diese Arbeit). Mit der PHF von Chuong *et al.* sollte damit tendenziell eine stärkere chemische Aktivierung resultieren als mit der PHF aus der vorliegenden Arbeit.

6.2.3 Der DIOX-Pfad

Der vom **anti-CI** ausgehende Reaktionspfad ist in Abb. 6.4 schematisch dargestellt, das entsprechende Potentialdiagramm findet sich in Abb. 6.5. Ähnlich wie das syn-Isomer kann auch das **anti-CI** mit einer relativ geringen Barriere zum **SOZ** isomerisieren ($R_{4.6b}$). Wie beim **syn-CI** diskutiert, spielt diese Reaktion eine untergeordnete Rolle, da der entsprechende Konkurrenzkanal $R_{6.5b}$ entropisch vorteilhafter ist. Dieser entspricht einer Zyklisierung der Carbonyloxid-Gruppe unter Bildung der Dioxiranspezies 5-(Dioxiran-3-yl)pentanal (kurz: **DIOX**) mit einer Schwellenenergie von $63,4 \text{ kJ mol}^{-1}$. **DIOX** kann prinzipiell auch eine Ringöffnung zum **anti-** oder **syn-CI** eingehen, sodass eine indirekte Umwandlung der **CI**-Konformere über **DIOX** denkbar wäre. Allerdings sind dafür relativ hohe Barrieren von 176 (anti) bzw. 192 kJ mol^{-1} (syn) nötig, sodass bevorzugt die Spaltung von **DIOX** gemäß $R_{6.6b}$ stattfindet. Das dabei gebildete Bisoxylradikal (**BOR**) kann dann entweder zur 6-Oxo-hexansäure (**OHS**) oder zum Ameisensäure-5-oxopentyl-ester (kurz **ASE** für Ameisensäureester) umlagern.

Die elektronische Struktur des **BOR** und der benachbarten Übergangszustände ist kompliziert zu beschreiben, da es sich um offenschalige Singulett-Spezies handelt, die idealerweise mit Multireferenzmethoden wie CASSCF oder CASPT2ⁱⁱⁱ behandelt werden sollten (siehe z.B. [299–301]). Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Spezies **TS6.6b**, **BOR**, **TS6.7b** und **TS6.8b** vereinfacht durch die BS-UDFT-Methode^{iv} [302] mit dem B3LYP-Funktional und dem 6-311+G(d,p)-Basissatz beschrieben.

ⁱⁱⁱ *Complete Active Space Self-Consistent Field* bzw. *Complete Active Space with Second-order Perturbation Theory* (siehe z.B. [124]).

^{iv} *Broken-Symmetry Unrestricted Density Functional Theory*

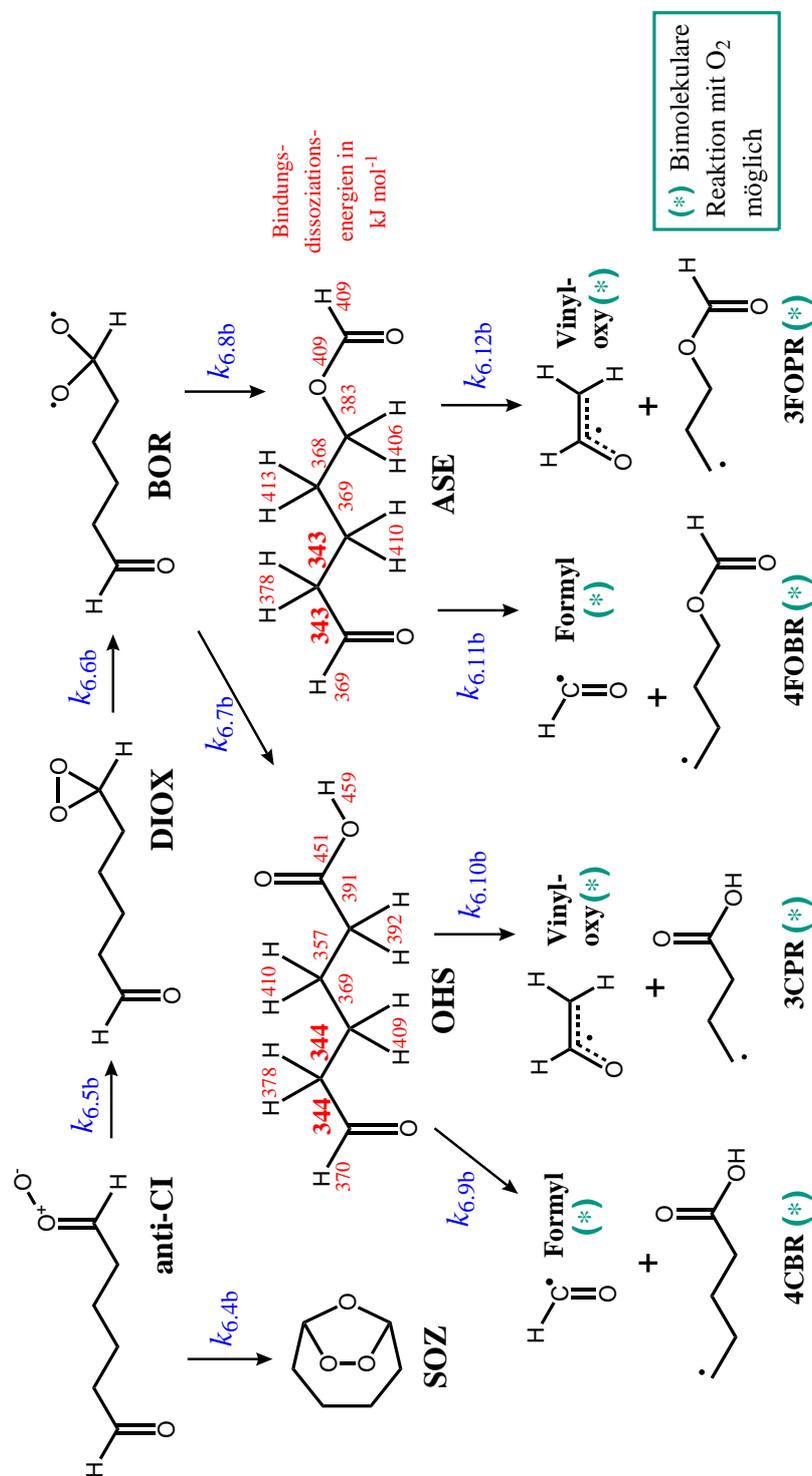


Abbildung 6.4: Mechanismus der Cyclohexen-Ozonolyse: der Dioxiran-Pfad. Bei der Zersetzung von **OHS** und **ASE** sind jeweils nur die beiden kinetisch wichtigsten Pfade dargestellt. Die eingezeichneten Bindungsenergien wurden mit CCSD(T)/(CBS-ex//B3LYP/6-311+G(d,p)) berechnet.

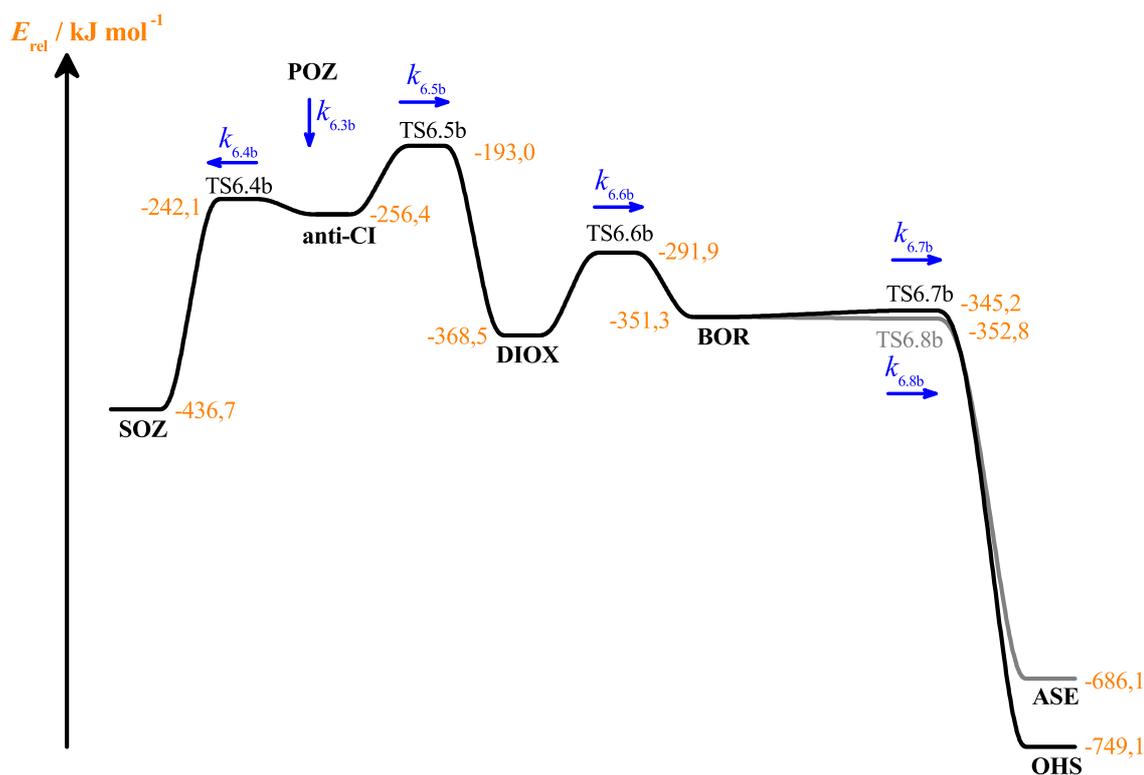


Abbildung 6.5: Potentialdiagramm für den DIOX-Pfad der Cyclohexen-Ozonolyse auf CCSD(T)/CBS-ex//B3LYP/6-311+G(d,p)-Niveau. Als Energienullpunkt wurden die Reaktanten $\mathbf{c}\text{-C}_6\text{H}_{10} + \text{O}_3$ gewählt. Zur Berechnung der Energien für die Dioxiran-Spaltung und Säure-/Esterbildung, siehe Text. Die Folgereaktionen von **OHS** und **ASE** wurden der Übersicht halber nicht dargestellt.

CCSD(T)-Einzelpunkt-Rechnungen wurden für diese stationären Punkte nicht durchgeführt, die in Abb. 6.5 angegebenen relativen Energien dieser Spezies entsprechen also den DFT-Ergebnissen. Eine aufwendige Berechnung mit Multireferenzmethoden würde in diesem Fall zwar sicherlich genauere Resultate ergeben, allerdings wurde aus folgenden Gründen auf solche Rechnungen verzichtet: zum einen zeigte sich in der späteren kinetischen Analyse, dass die berechneten Produktausbeuten nicht sensitiv bezüglich der relativen Energien von **TS6.6b** und **BOR** sind. Zum anderen sind die Barrieren der Folgereaktionen ($R_{6.7b}$ und $R_{6.8b}$) so niedrig, dass eine Beschreibung der entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten und Verzweungsverhältnisse mit statistischen Reaktionstheorien ohnehin unzureichend ist. Stattdessen müsste eine reaktionsdynamische Beschreibung erfolgen, wie dies z.B. in der Arbeit von Kalinowski *et al.* [303] für das einfachste Dioxiran CH_2O_2 umgesetzt wurde. In der vorliegenden Arbeit wurde für das Verzweungsverhältnis von $R_{6.7b}$ und $R_{6.8b}$ der folgende pragmatische Ansatz gewählt: anstelle der Ausbeuten aus der Mastergleichungsrechnung wurden drei Grenzfälle betrachtet: (I) 100% **OHS**, 0% **ASE**, (II) 50% **OHS**, 50% **ASE** und (III) 0% **OHS**, 100% **ASE**. Ungeachtet dessen wurde die aus der Mastergleichung erhaltene stationäre Molekülverteilung von **BOR** zur Berechnung der Eingangsverteilung von **OHS** und **ASE** herangezogen (s. Abschn. 6.3.1).

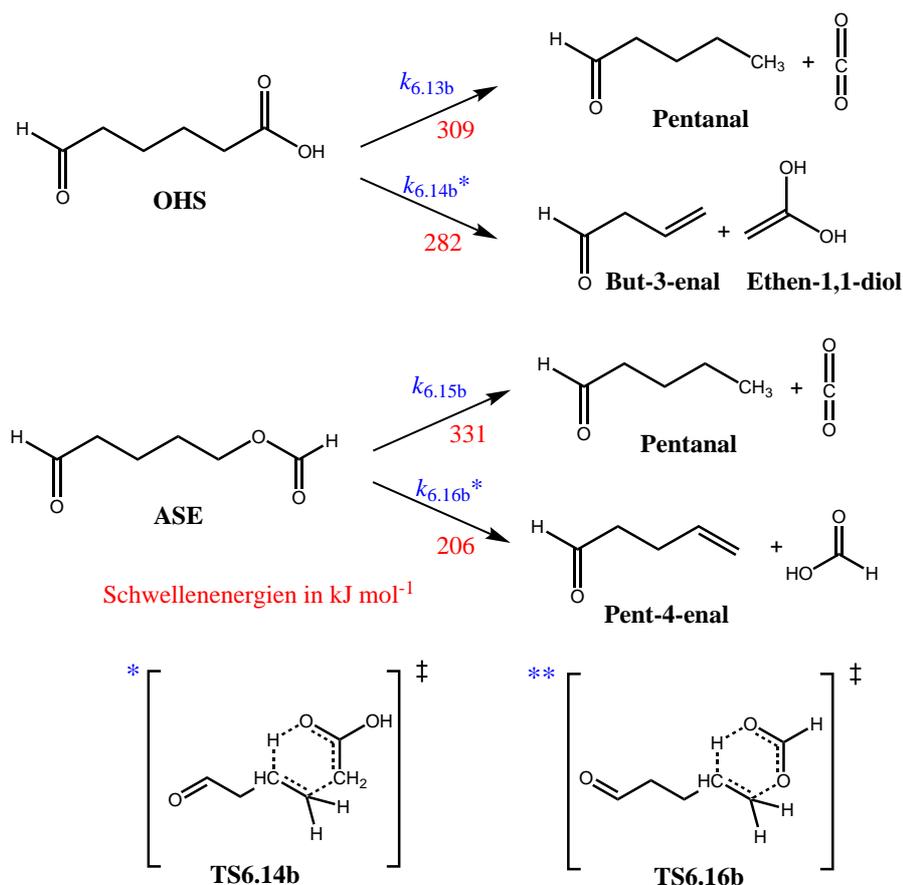


Abbildung 6.6: Molekulare Kanäle von **OHS** und **ASE**. Die Schwellenenergien (relativ zum jeweiligen Edukt) wurden auf CCSD(T)/CBS-ex//B3LYP/6-311+G(d,p)-Niveau bestimmt.

Die für die **DIOX**-Spaltung berechnete Schwellenenergie von $76,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Reaktionsenergie $17,2 \text{ kJ mol}^{-1}$) lässt sich mit theoretischen Untersuchungen von anderen Systemen vergleichen. Für CH_2O_2 wurde z.B. $89,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($24,3 \text{ kJ mol}^{-1}$) von Anglada *et al.* [300] bzw. $77,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($15,1 \text{ kJ mol}^{-1}$) von Chen *et al.* [301] gefunden. In der Arbeit von Nguyen *et al.* zur Ozonolyse von β -Pinen [304] wurde für das entsprechende Dioxiran $92,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($75,3 \text{ kJ mol}^{-1}$) berechnet. Insbesondere die Reaktionsenergie ist hier höher als die in dieser Arbeit berechnete. Für die entsprechenden Kanäle vom Bisoxyradikal zum Lacton (entspricht der **ASE**-Bildung in dieser Arbeit) wurde eine verschwindend geringe Barriere gefunden. Ein ähnlicher Befund ergab sich auch in der Studie von Nguyen *et al.* zur Ozonolyse von β -Caryophyllen, wobei die berechneten Barrieren der O–O-Ringöffnung des Dioxirans mit $92,0$ bzw. $108,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ (zwei verschiedene Isomere) ebenfalls etwas höher als in dieser Studie sind. Für die Umlagerung zum entsprechenden Ester bzw. zur Carbonsäure ergaben sich ebenfalls verschwindend geringe Barrieren. Insgesamt legen die vorhandenen Daten aus der Literatur nahe, dass der in dieser Arbeit mit BS-UDFT gefundene Mechanismus der **DIOX**-Zersetzung plausibel ist.

Die Spezies **OHS** und **ASE** besitzen aufgrund ihrer exothermen Bildungsreaktionen $R_{6.7b}$ bzw. $R_{6.8b}$ – und der vorangehenden exothermen Sequenz $R_{6.2}$ bis $R_{6.5b}$ – eine hohe innere Energie, sodass eine Vielzahl von radikalischen und molekularen Folgereaktionen zugänglich ist. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden diese nicht in einem Potentialdiagramm dargestellt. Stattdessen sind die Energien der homolytischen Bindungsdissoziationen in Abb. 6.4 eingezeichnet, die molekularen Kanäle und ihre Barrieren sind in Abb. 6.6 dargestellt. Von den radikalischen Kanälen sind vor allem die C–C-Spaltungen in α - und β -Position zur Aldehydgruppe mit einer Dissoziationsenergie von ca. 340 kJ mol^{-1} begünstigt, die jeweils ein Formyl- oder Vinyloxyradikal sowie ein Alkyldradikal mit Carbonsäure- bzw. Estersubstituent bilden. Ein Übersichtsschema der anderen Dissoziationsreaktionen ist im Anhang (8.3.4) dargestellt. Die molekularen Kanäle besitzen geringere Barrieren als die Dissoziationen (s. Abb. 6.6). In beiden Spezies ist eine Decarboxylierung möglich ($R_{6.13b}$ bzw. $R_{6.15b}$). Für **OHS** existiert zusätzlich die Möglichkeit einer Abspaltung von Ethen-1,2-diol ($R_{6.14b}$), für **ASE** eine HCOOH-Abspaltung mit Pent-4-enal als Nebenprodukt ($R_{6.16b}$). Eine solche Reaktion ist in der organischen Synthesechemie auch als Esterpyrolyse zur Herstellung von Olefinen bekannt. Formal entspricht $R_{6.16b}$ einer heterosubstituierten Retro-Alder-En-Reaktion mit einem sechsgliedrigen Übergangszustand, der lediglich 206 kJ mol^{-1} über dem Edukt liegt. Zunächst lässt sich vermuten, dass diese Reaktion für die im Experiment beobachtete Ameisensäure-Bildung verantwortlich ist. In der kinetischen Analyse stellte sich jedoch heraus, dass die Ausbeute dieses Kanals sehr gering ist. Der Grund dafür ist die hohe innere Energie von **ASE**, die dazu führt, dass die Dissoziationen mit höherer Barriere, aber lockerem Übergangszustand bevorzugt stattfinden.

Die Folgechemie der bei den Dissoziationen entstehenden Fragmente muss ebenfalls beachtet werden. Das Formylradikal kann entweder zu $\text{CO} + \text{H}$ dissoziieren [305,306] (berechnete Barriere: $76,5 \text{ kJ mol}^{-1}$) oder mit O_2 zu $\text{CO} + \text{HO}_2$ reagieren [21]. Damit kann es auf der experimentellen Zeitskala als CO-Quelle mit 100% Ausbeute angesehen werden. Die Situation für das Vinyloxyradikal ist etwas komplizierter. Hier sind die Isomerisierung zum Acetylradikal ($\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{O}$, Barriere: $169,1 \text{ kJ mol}^{-1}$) mit anschließender Spaltung zu $\text{CH}_3 + \text{CO}$, sowie die direkte Dissoziation zu Keten ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$) + H als Nebenkanal (Barriere: $177,6 \text{ kJ mol}^{-1}$) möglich [307–309]. Infolge der konkurrierenden O_2 -Addition an das Vinyloxyradikal ist entweder eine Stabilisierung des Peroxyradikals oder eine prompte Isomerisierung mit anschließender Dissoziation zu $\text{CO} + \text{OH} + \text{HCHO}$ möglich [310–312]. Die CO-Ausbeute des Vinyloxyradikals hängt damit vom Verzweigungsverhältnis zwischen unimolekularer Zersetzung und O_2 -Addition und vom Schicksal des dabei gebildeten Peroxyradikals ab. Eine detailliertere Diskussion dieses Aspekts findet sich in Abschn. 6.3.3.

Die neben dem Formyl- und Vinyloxyradikal gebildeten Alkyldradikale können ähnlich wie **3OPR** Ethen abspalten; dies ist in Abb. 6.7 dargestellt. Die Folgekinetik der anderen Zerfallsprodukte von **OHS** und **ASE** (s. Anhang, 8.3.4) wurde nicht weiter untersucht.

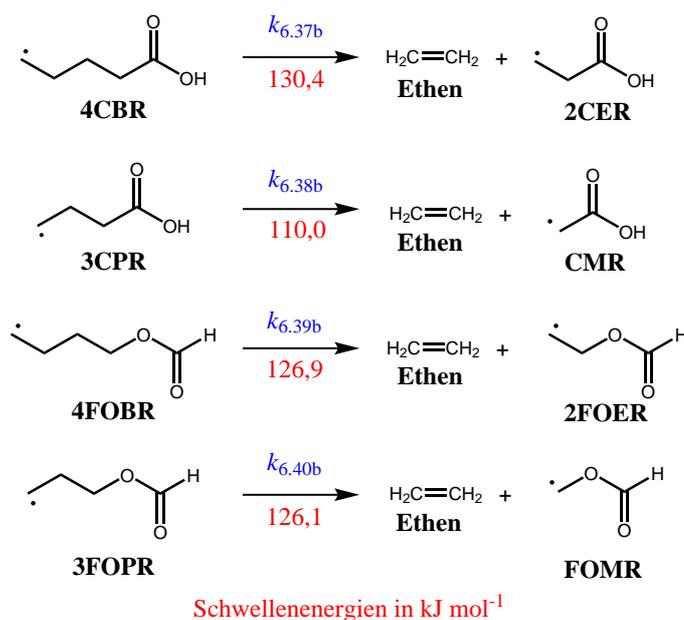


Abbildung 6.7: Folgereaktionen der Alkylradikale, die bei den kinetisch signifikantesten Dissoziationen von **OHS** und **ASE** entstehen. Schwellenenergien auf CCSD(T)/CBS-ex//B3LYP/6-311+G(d,p)-Niveau.

6.3 Modellierung mit Mastergleichungen

6.3.1 Aufstellung und Kopplung der Mastergleichungen

Für alle Intermediate, die bei der Bildung von CO oder Ethen relevant sind, wurden Mastergleichungen unter Berücksichtigung der chemischen Aktivierung aufgestellt. Insgesamt waren damit 20 chemische Spezies im Mastergleichungsmodell enthalten. Da der Mechanismus mehrere hintereinandergeschaltete exotherme Schritte enthält (s. Abb. 6.2 und 6.5), ist ein Einfluss der mehrfachen chemischen Aktivierung auf die Kinetik zu erwarten. Dadurch ist eine Kopplung der Mastergleichungen erforderlich (siehe z.B. Olzmann *et al.* [292]). In diesem speziellen Fall ist lediglich eine unidirektionale Kopplung notwendig, da die entsprechenden Rückreaktionen – mit Ausnahme der Reaktion $R_{-6,1}$ – unbedeutend sind. Für die Isomerisierungen ließ sich dies durch Vergleich der $k(E)$ von Vorwärts- und Rückreaktionen verifizieren. Bei den Dissoziationen (z.B. dem Zerfall von **VTR-OH**, $R_{6,7a}$) ist die Situation komplexer, da die uni- bzw. bimolekularen Folgereaktionen mit der bimolekularen Rückreaktion ($\text{OH} + \text{VTR} \rightarrow \text{VTR-OH}$, $R_{-6,7a}$) verglichen werden müssen. Aufgrund der in den Experimenten verwendeten niedrigen Ausgangskonzentrationen im ppm-Bereich [291] ist jedoch kein signifikanter Einfluss von $R_{-6,7a}$ und ähnlichen Reaktionen zu erwarten. Die Mastergleichungen konnten deshalb sequentiell gelöst werden, wobei die Eingangsverteilung jeweils aus der Verteilung der vorherigen Spezies berechnet wurde.

Die Berechnung der Eingangsverteilung $\tilde{f}_{6,1}$ für **cHex-O₃** erfolgte mit Gl. (3.53), also unter der Voraussetzung thermischer Verteilungen von Cyclohexen und Ozon. Bei

den darauffolgenden Schritten musste zwischen Isomerisierungen und Dissoziationen unterschieden werden. Für Isomerisierungen wurden Gl. (3.54) und (3.55) verwendet, für Dissoziationen Gl. (3.57) und (3.59) (siehe Abschn. 3.2.3.4). Letzteres entspricht einer statistischen Aufteilung der inneren Energie auf die Fragmente und die relative Translation. Es wurde stets Methode A in Kombination mit der FSS-Näherung (Ausnahme s.u.) zur Lösung der Mastergleichung verwendet (s. Abschn. 3.2.2). Dies lässt sich mit der kurzen thermischen Lebensdauer der Intermediate im Vergleich zur experimentellen Zeitskala von einigen Minuten begründen. Für alle radikalischen Intermediate, die mit O_2 rekombinieren können, ist eine Differenzierung zwischen ISS und FSS ohnehin nicht sinnvoll (siehe Abschn. 5.3.1 und Ref. [40]). Lediglich **OHS** und **ASE** sind thermisch über einen langen Zeitraum stabil, sodass hier die ISS-Lösung verwendet wurde (Gl. (3.23) bis (3.25)).

Das SL-Modell diente zur Beschreibung des stoßinduzierten Energietransfers, wobei der Parameter ΔE_{SL} zur Anpassung der theoretischen Ausbeuten an die experimentellen Daten verwendet wurde. Zum Approximieren der Stoßzahl wurden verschiedene Modellspezies herangezogen. Als Stoßpartner wurde stets reiner Stickstoff anstatt künstlicher Luft angenommen, was angesichts der sonstigen Näherungen im Modell gerechtfertigt sein sollte. Die Lennard-Jones-Parameter und resultierenden Stoßzahlen sind im Anhang (8.3.5) aufgeführt.

6.3.2 Spezifische Geschwindigkeitskonstanten

Für die meisten betrachteten Reaktionen wurde ein Maximum entlang der jeweiligen Reaktionskoordinate gefunden, sodass die RRKM-Theorie zur Berechnung von $k(E)$ eingesetzt werden konnte. Ausnahmen waren die Reaktionen $R_{6.1}$, $R_{6.7a}$ sowie alle radikalischen Dissoziationskanäle von **OHS** und **ASE**. Deren Geschwindigkeitskonstanten wurden mit dem vereinfachten SACM ($\alpha/\beta = 0,5$) berechnet. Die Beschreibung der Freiheitsgrade erfolgte jeweils in der RRHO-Näherung. Da sich das **VTR** als Schlüsselspezies für die druckabhängige Verzweigung des Mechanismus herausstellte, wurde für die Reaktionen $R_{6.8a}$ und $R_{6.10a}$ der Einfluss der 1D-GIR berücksichtigt (s. Abschn. 3.3.3). Für alle H-Verschiebungen wurden die RRKM-Geschwindigkeitskonstanten mit Hilfe der WKB-IRC-Methode (B3LYP/6-311+G(d,p)) zur Beschreibung des Tunnelns korrigiert. Zur Berechnung von $\rho(E)$ und $W(E)$ galt die Annahme einer einheitlichen Rotationsquantenzahl $J = 50$, die aus den thermischen Mittelwerten $\langle j_{C_6H_{10}} \rangle = 46$, $\langle j_{O_3} \rangle = 20$ und $\langle l \rangle = 14$ bei 295 K abgeschätzt werden konnte. Eine Ausnahme bildeten die kleinen Fragmentradikale, für die jeweils der thermische Mittelwert eingesetzt wurde: **3OPR** ($\langle J \rangle = 33$), **Vinyloxy** ($\langle J \rangle = 22$), **Formyl** ($\langle J \rangle = 10$).

Für die Rekombinationsreaktionen der Radikale mit O_2 wurde jeweils eine energieunabhängige Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung $k_{rec}[O_2]$ eingesetzt (siehe z.B. Ref. [40]), wobei beachtet werden muss, dass $[O_2]$ aufgrund des konstanten Molenbruchs $x_{O_2} = 0,2$ proportional zum Gesamtdruck ist. Für die meisten im Mechanismus vorkommenden Rekombinationsreaktionen sind keine experimentellen Daten

verfügbar, und eine akkurate *a priori* Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten ist sehr aufwendig (siehe z.B. [313,314]). Um diese Reaktionen dennoch im Mechanismus zu berücksichtigen, wurden typische experimentelle Geschwindigkeitskonstanten für Reaktionen $R + O_2$ bei Zimmertemperatur betrachtet [21]. Sie liegen in der Regel in der Größenordnung 10^{-12} - $10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$. Im Mastergleichungsmodell wurde für alle Radikale der Wert $k_{\text{rec}} = 8 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ übernommen, welcher für das n-Propylradikal gemessen wurde [21]. Ausnahmen waren das Formylradikal, dessen experimentelle Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion mit O_2 $k_{\text{rec}} = 5,1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ beträgt [21], sowie das Vinyloxyradikal, dessen Reaktion mit Sauerstoff im betrachteten Druckbereich eine sehr schwache Druckabhängigkeit aufweist [312]. Hierfür wurde in dieser Studie unabhängig vom Druck $k_{\text{rec}} = 2 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ angenommen. Da für das Vinyloxyradikal die Reaktion mit O_2 im untersuchten Temperaturbereich ohnehin der dominante Kanal ist (s.u.), waren die Ergebnisse nicht von dem genauen Wert dieser Geschwindigkeitskonstanten abhängig.

6.3.3 Berechnung der Produktausbeuten

Die Ausbeuten von CO und Ethen wurden bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit der **POZ**-Bildung ($R_{6,2}$) und *nicht* bezüglich der Geschwindigkeit der Anfangsreaktion ($R_{6,1}$) berechnet, was sich folgendermaßen begründen lässt: die Rückreaktion $R_{6,1}$ der **cHex-O₃**-Komplexbildung ist nach den Rechnungen dieser Studie fünf bis sechs Größenordnungen schneller als die Vorwärtsreaktion $R_{6,2}$ zu **POZ**. Im Gegensatz dazu ist $R_{6,2}$ im Vergleich zu den Folgeschritten vernachlässigbar, sodass die **POZ**-Bildung als irreversibel betrachtet werden kann. Es stellt sich ein vorgelagertes Gleichgewicht zwischen **c-C₆H₁₀** + **O₃** und dem Komplex **cHex-O₃** ein, wobei **cHex-O₃** wegen seiner geringen Stabilität nur in verschwindend geringen Konzentrationen vorliegt. Für die effektive Geschwindigkeitskonstante $k_{6,0}$ ergibt sich aus dem kinetischen Modell ein Wert von $6 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ bei 295 K, in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von $7,4 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ [291]. Diese beobachtbare Geschwindigkeitskonstante $k_{6,0}$ ist wegen der Dominanz der Rückdissoziation $R_{6,1}$ viel kleiner als die der eigentlichen Rekombination, $k_{6,1}^{\infty} = 1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$. Wären die Produktausbeuten auf $R_{6,1}$ normiert, erhielte man daher Ausbeuten, die fünf bis sechs Größenordnungen zu klein sind.

Die CO-Ausbeuten wurden für den VHP- und DIOX-Pfad separat berechnet und dann zu $Y_{\text{CO}} = Y_{\text{CO}}^{(\text{VHP})} + Y_{\text{CO}}^{(\text{DIOX})}$ summiert. Im VHP-Kanal verläuft der einzige Weg zur Bildung von CO über die Dissoziation von **AR** (siehe Abb. 6.1). Dementsprechend gilt:

$$Y_{\text{CO}}^{(\text{VHP})} = Y_{6,3a} Y_{6,5a} Y_{6,10a} Y_{6,11a}, \quad (6.2)$$

wobei die Y_i die einzelnen relativen Ausbeuten der entsprechenden Reaktionen bezeichnen. Für den DIOX-Pfad ist die Situation komplizierter, da sowohl das Formyl- als auch das Vinyloxyradikal potentielle CO-Quellen sind und beide sowohl von **OHS** als auch **ASE** gebildet werden können. Wie in Abschn. 6.2.3 erwähnt, kann das

Formylradikal im Experiment als CO-Quelle angesehen werden. Für das Vinyloxyradikal wurde in dieser Studie dagegen angenommen, dass lediglich die Isomerisierung zum Acetylradikal zur CO-Bildung führt. Existierende Mastergleichungsstudien sagen zwar eine signifikante druckabhängige OH- und CO-Bildung infolge der Reaktion Vinyloxy + O₂ voraus [312,315]. Allerdings sprechen die vorhandenen experimentellen Daten dafür, dass dieser Kanal zwischen 20 und 1000 mbar unwichtig ist (Lorenz *et al.* [316] und Oguchi *et al.*, siehe Refs. [15,16] in Ref. [312]). Daher wurde er in dieser Studie vernachlässigt. Die CO-Ausbeute des DIOX-Kanals ist damit durch folgende Beziehung gegeben:

$$Y_{\text{CO}}^{(\text{DIOX})} = Y_{6.3b} Y_{6.5b} [Y_{6.7b} (Y_{6.9b} + Y_{6.10b} Y_{\text{va}}) + Y_{6.8b} (Y_{6.11b} + Y_{6.12b} Y_{\text{va}})], \quad (6.3)$$

wobei Y_{va} die Ausbeute der Isomerisierung des Vinyloxyradikals zum Acetylradikal bezeichnet.

Die Ethen-Ausbeute wurde wiederum für beide Pfade getrennt berechnet. Im VHP-Pfad ist die Erzeugung von Ethen entweder als Folge der CO-Bildung – hier können bis zu zwei Äquivalente C₂H₄ gebildet werden – oder der Dissoziation von **VTR** zu **ACR** + **3OPR** möglich. Dementsprechend ergibt sich:

$$Y_{\text{Ethen}}^{(\text{VHP})} = Y_{6.3a} Y_{6.5a} [Y_{6.10a} Y_{6.11a} Y_{6.12a} (1 + Y_{6.13a}) + Y_{6.8a} Y_{6.13a}^*]. \quad (6.4)$$

Die Differenzierung zwischen $Y_{6.13a}$ und $Y_{6.13a}^*$ soll betonen, dass die Ausbeuten aus der Lösung von zwei verschiedenen Mastergleichungen erhalten werden, die beide das selbe Intermediat **3OPR** beschreiben, sich jedoch durch ihre Eingangsverteilung unterscheiden. Im DIOX-Pfad wurde die Ethen-Bildung aufgrund der Dissoziation von **4CBR**, **3CPR**, **4FOBR** und **3FOPR** berücksichtigt (s. Abb. 6.7):

$$Y_{\text{Ethen}}^{(\text{DIOX})} = Y_{6.3b} Y_{6.5b} [Y_{6.7b} (Y_{6.9b} Y_{6.37b} + Y_{6.10b} Y_{6.38b}) + Y_{6.8b} (Y_{6.11b} Y_{6.39b} + Y_{6.12b} Y_{6.40b})]. \quad (6.5)$$

Wie bereits erwähnt, wurden für die Verzweigung zwischen **OHS** und **ASE** im DIOX-Pfad drei Szenarien angenommen: (I) $Y_{6.7b} = 1 \wedge Y_{6.8b} = 0$; (II) $Y_{6.7b} = Y_{6.8b} = 0,5$; (III) $Y_{6.7b} = 0 \wedge Y_{6.8b} = 1$.

6.3.4 Ergebnisse und Diskussion

6.3.4.1 Spezifische Geschwindigkeitskonstanten und Energieverteilungen

An dieser Stelle sollen exemplarisch die spezifischen Geschwindigkeitskonstanten und Verteilungen der Schlüsselspezies analysiert werden; eine Diskussion aller auftretenden Intermediate wäre zu langwierig. In Abb. 6.8 sind die $k(E)$ für **VTR** dargestellt, das eine wichtige Rolle im VHP-Pfad inne hat. Die Dissoziation zu **3OPR** + **ACR** ($R_{6.8a}$) besitzt eine hohe Barriere von 143,5 kJ mol⁻¹, dafür ist der Übergangszustand relativ locker. Entsprechend weist $k_{6.8a}(E)$ oberhalb der Schwellenenergie einen steil

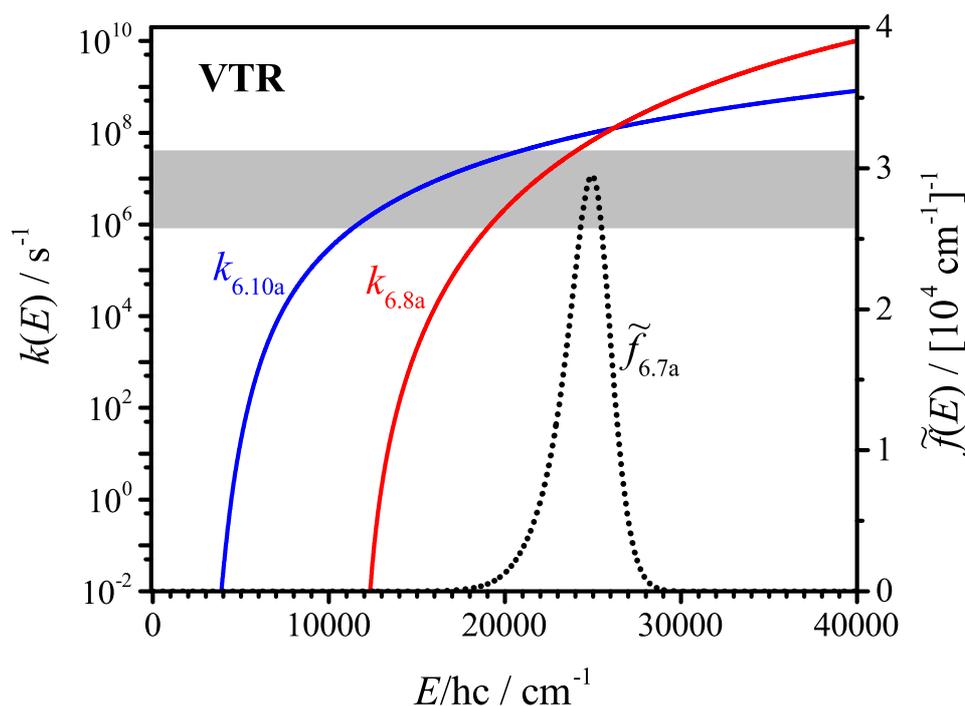


Abbildung 6.8: Spezifische Geschwindigkeitskonstanten $k(E)$ für die unimolekularen Reaktionen $R_{6.8a}$ und $R_{6.10a}$ von **VTR** und normierte Eingangsverteilung $\tilde{f}_{6.7a}(E)$ (für 295 K, 500 mbar). Der grau markierte Bereich veranschaulicht die Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung für die Rekombination mit O_2 im Bereich 20 bis 1000 mbar.

ansteigenden Verlauf auf. Die 1,5-H-Verschiebung ($R_{6.10a}$) besitzt eine Barriere von $69,2 \text{ kJ mol}^{-1}$, zudem wird durch den Tunneleffekt die effektive Schwellenenergie gesenkt. Allerdings ist der ringförmige Übergangszustand starrer, sodass der Anstieg von $k_{6.10a}(E)$ weniger steil ist als bei der Dissoziation. Dementsprechend existiert ein Schnittpunkt der Kurven bei ca. 26000 cm^{-1} . Der graue Bereich in Abb. 6.8 veranschaulicht die von $[O_2]$ und damit vom Gesamtdruck abhängige Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung für die Rekombination **VTR** + O_2 . Es wird deutlich, dass uni- und bimolekulare Reaktionen über einen breiten Energiebereich miteinander konkurrieren können (ca. 10000 bis 25000 cm^{-1}), wobei die Bedeutung der bimolekularen Reaktion mit sinkender Energie zunimmt.

In Abb. 6.8 ist außerdem die Eingangsverteilung $\tilde{f}_{6.7a}(E)$ veranschaulicht, die aus der sequentiellen Lösung der vorgeschalteten Mastergleichungen (**cHex-O₃** bis **VTR-OH**) erhalten wurde. Der Druck von 500 mbar wurde exemplarisch ausgewählt, allerdings sind die Verteilungen im Intervall 20-1000 mbar nahezu ununterscheidbar. Sie sind relativ schmal und weisen ein Maximum bei ca. 25000 cm^{-1} auf, was der Energiedifferenz $E(\text{cHex} + O_3) - E(\text{VTR})$, zuzüglich der thermischen Energie der Edukte, entspricht. Dies ist ein Indiz dafür, dass die Stoßstabilisierung für die Intermediate des VHP-Pfades bis **VTR** eine untergeordnete Rolle spielt. In der Tat zeigte eine Analyse der stationären Verteilungen von **POZ**, **syn-CI**, **VHP** und **VTR-OH**, dass die Stabilisierung dieser Spezies aufgrund der schnellen prompten Reaktionen vernach-

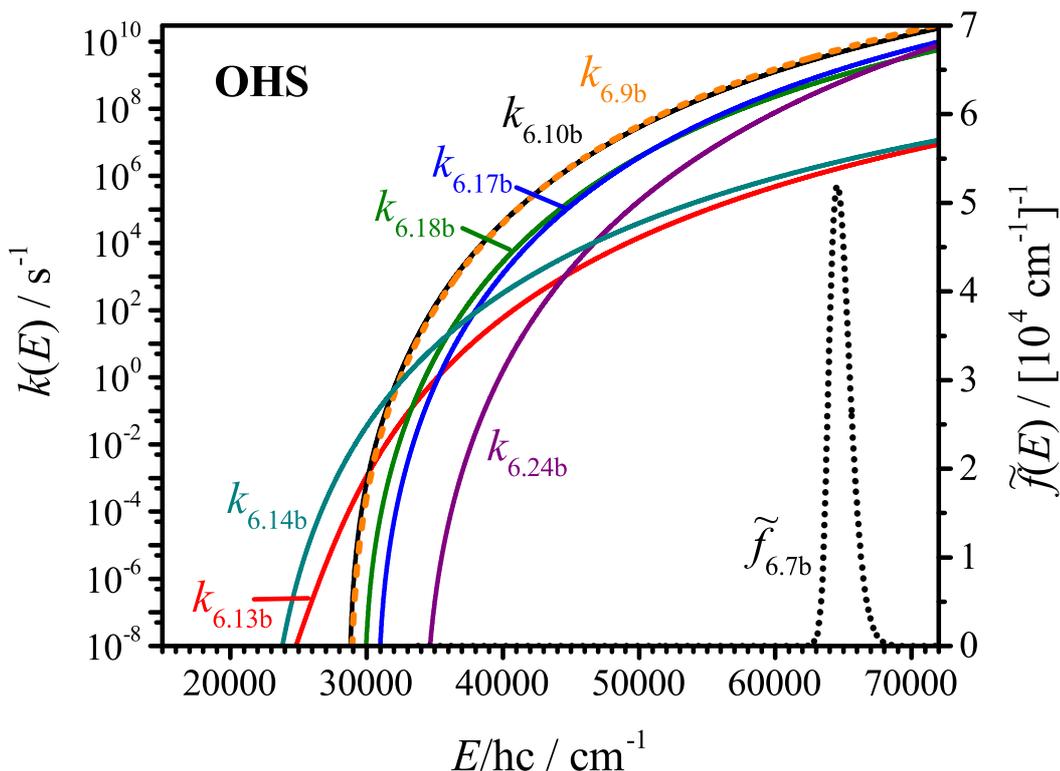


Abbildung 6.9: Spezifische Geschwindigkeitskonstanten $k(E)$ für die wichtigsten unimolekularen Reaktionen von **OHS** sowie normierte Eingangsverteilung $\tilde{f}_{6.7b}(E)$ (295 K, 500 mbar).

lässigbar ist. Für **VTR** ist jedoch eine Konkurrenz zwischen der Deaktivierung und den unimolekularen Reaktionen zu erwarten, da letztere entweder eine hohe Schwellenenergie besitzen ($R_{6.8a}$) oder entropisch ungünstig sind ($R_{6.10a}$). Die teilweise oder vollständige Thermalisierung von **VTR**, bei ausreichender Stoßfrequenz mit dem Badgas, führt dann bevorzugt zur Bildung des O_2 -Addukts. Im nächsten Abschnitt wird gezeigt, dass dieser Mechanismus die wesentlichen Merkmale der Druckabhängigkeit der CO-Bildung erklären kann.

Abb. 6.9 veranschaulicht $k(E)$ für die wichtigsten unimolekularen Reaktionskanäle von **OHS**, das eines der entscheidenden Intermediate im DIOX-Pfad ist. Der Übersicht halber wurden im Graphen alle $k(E)$ vernachlässigt, für die die Ausbeute $Y_j(E) = k_j(E) / \sum_i k_i(E)$ im gesamten Intervall $[0; 72000 \text{ cm}^{-1}]$ unterhalb von 5% lag. Die Eingangsverteilung $\tilde{f}_{6.7b}(E)$ besitzt ein Maximum bei ca. 65000 cm^{-1} , die chemische Aktivierung von **OHS** ist also noch deutlich ausgeprägter als bei **VTR**. Ähnlich wie beim VHP-Pfad spielt die Stabilisierung durch Stöße im DIOX-Pfad für die Intermediate **anti-Cl**, **DIOX** und **BOR** keine Rolle. Anhand von Abb. 6.9 wird deutlich, dass die molekularen Kanäle $R_{6.13b}$ und $R_{6.14b}$ (s. Abb. 6.6) die niedrigsten Reaktionsbarrieren besitzen. Die Dissoziationen, insbesondere $R_{6.9b}$, $R_{6.10b}$, $R_{6.17b}$ und $R_{6.18b}$, sind jedoch durch lockere Übergangszustände gekennzeichnet, sodass diese bei Energien oberhalb von 30000 cm^{-1} dominant sind. Insbesondere für die in Abb. 6.4 dargestellten Dissoziationen der schwächsten C–C-Bindungen ($R_{6.9b}$ und $R_{6.10b}$) ist

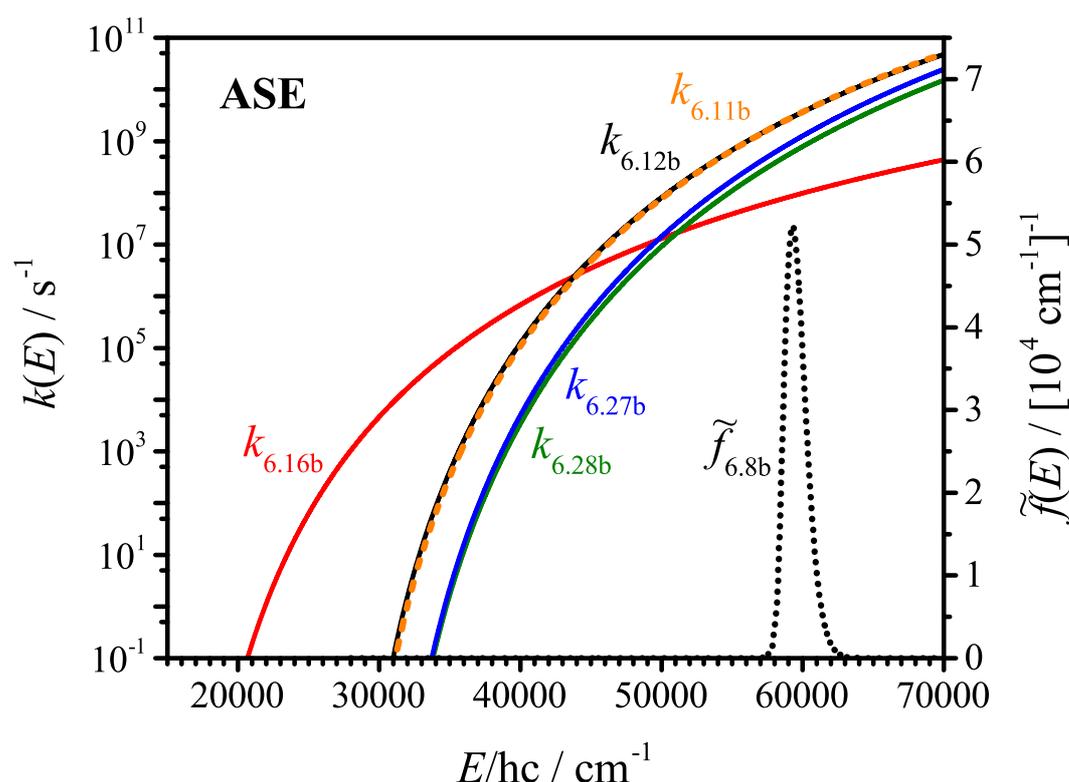


Abbildung 6.10: Spezifische Geschwindigkeitskonstanten $k(E)$ für die wichtigsten unimolekularen Reaktionen von **ASE** sowie normierte Eingangsverteilung $\tilde{f}_{6.8b}(E)$ (295 K, 500 mbar).

eine hohe Ausbeute zu erwarten. Die Spaltungen der beiden anderen zentralen C–C-Bindungen ($R_{6.17b}$ und $R_{6.18b}$, s. Anhang 8.3.4) sind etwas weniger günstig, sollten aber dennoch zu beobachten sein. Die H-Abspaltung am C-Atom in β -Stellung zur Carbonylgruppe ($R_{6.24b}$) sollte nur bei Energien oberhalb von 70000 cm^{-1} signifikant sein; dort besitzt die Eingangsverteilung jedoch keinen großen Populationsanteil.

Insgesamt sollte sich für **OHS** folgendes Gesamtbild ergeben: die Carbonsäure besitzt aufgrund der vorherigen exothermen Schritte eine sehr hohe innere Energie. Dementsprechend sind vor allem die Bindungsdissoziationsreaktionen des Kohlenstoffgerüsts begünstigt. Die Stoßstabilisierung konkurriert mit diesen unimolekularen Zerfallsschritten. Falls diese Deaktivierung zu einer merklichen Population unterhalb von 30000 cm^{-1} führt, ist eine Beteiligung der molekularen Kanäle denkbar. Allerdings sind deren $k(E)$ in diesem Energiebereich $\leq 10^{-1}\text{ s}^{-1}$. Daher ist es wahrscheinlicher, dass **OHS** durch Stöße weiter stabilisiert wird. Eine erneute Aktivierung und Reaktion von thermischem **OHS** ist aufgrund der hohen Reaktionsbarrieren und der daraus resultierenden langen thermischen Lebensdauer vernachlässigbar.

Die wichtigsten spezifischen Geschwindigkeitskonstanten und die Eingangsverteilung für **ASE** sind in Abb. 6.10 aufgetragen. Die obige Diskussion zu **OHS** lässt sich im Wesentlichen auch auf dieses Intermediat übertragen. Ein Unterschied sind die etwas geringere mittlere Energie von $\tilde{f}_{6.8b}(E)$ (ca. 60000 cm^{-1}) und die größeren Geschwin-

digkeitskonstanten des molekularen Kanals $R_{6.16b}$ (Esterpyrolyse). Letztere könnten dafür sorgen, dass $R_{6.16b}$ bei einer Stoßdeaktivierung von **ASE** zu $E < 45000 \text{ cm}^{-1}$ beobachtbar ist.

6.3.4.2 Produktausbeuten

In Abb. 6.11 sind die experimentell bestimmten und die vom Modell vorhergesagten CO- und Ethen-Ausbeuten im Druckbereich von 20 bis 1000 mbar dargestellt. Die experimentellen CO-Ausbeuten nehmen in diesem Bereich von 85% auf 30% ab, die Ethen-Ausbeuten liegen zwischen 28% und 4%. Bei CO tendieren die experimentellen Ausbeuten sowohl für niedrigen als auch hohen Druck gegen einen Grenzwert. Es ist erkennbar, dass das Modell Y_{CO} unterschätzt, vor allem für niedrigen Druck, während Y_{Ethen} im gesamten Intervall deutlich höher als im Experiment ist. Es ist zunächst sinnvoll, die beiden Hauptzweige des Mechanismus separat zu analysieren.

Aufgrund der etwas höheren Barriere von **TS6.3a** im Vergleich zu **TS6.3b** ergibt sich für die Bildung von **syn-CI** und damit für den VHP-Pfad eine relative Ausbeute von 30%. Dies ist die Obergrenze für $Y_{\text{CO}}^{(\text{VHP})}$, da im VHP-Pfad höchstens ein Äquivalent CO gebildet werden kann. Die obere Schranke für $Y_{\text{Ethen}}^{(\text{VHP})}$ beträgt 60% (maximal zwei Äquivalente). Die Reaktion des **syn-CI** zum **SOZ** ($R_{6.4a}$) ist nicht signifikant, sodass bis zur Spezies **VTR** keine Ausbeuteverluste durch Nebenreaktionen vorhergesagt werden. Die Dissoziation von **AR** im VHP-Pfad ist für den druckabhängigen Anteil von Y_{CO} verantwortlich. Allerdings ist $R_{6.11a}$ selbst nicht der für die Druckabhängigkeit maßgebliche Schritt, denn das Modell sagt für alle Drücke eine schnelle Dissoziation von **AR** voraus, ohne signifikante Stoßstabilisierung oder O_2 -Addition. Stattdessen ist **VTR** das entscheidende Intermediat. Bei niedrigem Druck ist die C–C-Bindungsspaltung unter Bildung von **3OPR** und **ACR** ($R_{6.8a}$) eine wichtige Nebenreaktion. Sie ist dafür verantwortlich, dass die CO-Ausbeute für niedrige Drücke begrenzt ist. $R_{6.10a}$, die 1,5-H-Verschiebung von **VTR** zu **AR**, ist bei niedrigem und mittlerem Druck wirksam. Ihre Ausbeute nimmt mit steigendem Druck ab, da die Rekombination von **VTR** mit O_2 bei hohem Druck wichtiger wird. Entsprechend sinkt $Y_{\text{CO}}^{(\text{VHP})}$ von 20% bei 20 mbar auf ca. 3% bei 1 bar. Die Ethen-Ausbeute im VHP-Pfad ist eng an die CO-Ausbeute gekoppelt, da sie hauptsächlich vom Zerfall von **5OPR** ($R_{6.12a}$), dem bei der CO-Abspaltung entstehenden Fragment, herrührt. Die Dissoziation von **3OPR** ($R_{6.13a}$) spielt dagegen eine untergeordnete Rolle. Im betrachteten Druckbereich liegt $Y_{\text{Ethen}}^{(\text{VHP})}$ zwischen 12 und 0,1%.

Der vorhergesagte Verzweigungsanteil für den DIOX-Pfad beträgt 70%. Die **SOZ**-Bildung aus **anti-CI** ist wie beim VHP-Pfad vernachlässigbar. Für **OHS** und **ASE** sagt das Modell eine verschwindende Ausbeute aller molekularen Kanäle sowie der Stoßstabilisierung voraus. Stattdessen dominieren die C–C-Bindungsspaltungen die Reaktivität der beiden Spezies, insbesondere die Reaktionen $R_{6.9b}$ - $R_{6.12b}$ (s. Abb. 6.4). Bemerkenswert ist außerdem, dass die Verzweigungsverhältnisse dieser Zerfallskanäle nahezu unabhängig vom Druck sind. Die Ausbeute des Formylradikals, das im DIOX-Kanal als CO-Quelle fungiert, beträgt $Y_{6.9b} = 40\%$ (**OHS**) und $Y_{6.11b} = 38\%$

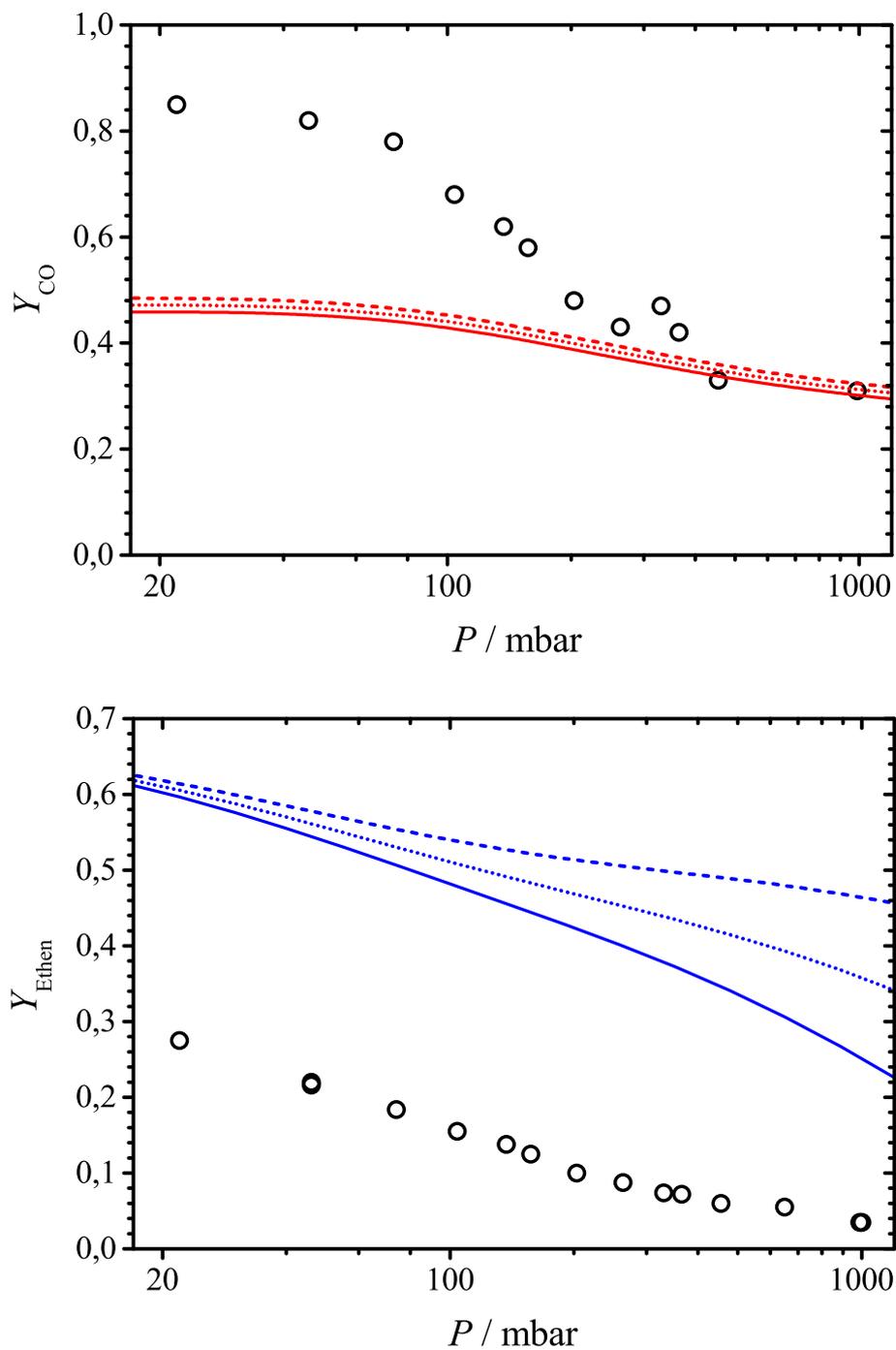


Abbildung 6.11: Ausbeuten von CO (oben) und Ethen (unten) in Abhängigkeit vom Druck bei $T = 295 \text{ K}$. Symbole: Experimentell bestimmte Werte aus Ref. [291]; Kurven: Mastergleichungsmodell mit $\Delta E_{\text{SL}} = 350 \text{ cm}^{-1}$ (ohne Anpassung der Schwellenenergien) unter der Annahme von Szenario I (gestrichelt), II (gepunktet) und III (durchgezogen) bezüglich des Verzweungsverhältnisses zwischen **OHS** und **ASE** (s. Abschn. 6.3.3).

(**ASE**). Gewichtet mit der Ausbeute des DIOX-Kanals resultiert somit eine druckunabhängige CO-Ausbeute von 27-28%. Entsprechend sind die Unterschiede zwischen den Szenarien I-III für Y_{CO} sehr gering. Die Isomerisierung des Vinyloxyradikals zum Acetylradikal unter anschließender Freisetzung von CO ist gemäß dem Modell nicht relevant.

In diesem Zusammenhang sollte noch die Bildung von CO_2 diskutiert werden, die im Allgemeinen als wichtiger Reaktionskanal der angeregten Carbonsäure angesehen wird [278]. Das Mastergleichungsmodell sagt einen vernachlässigbaren Anteil dieses Kanals für **OHS** voraus. In Experimenten von Niki *et al.* wurde beispielsweise CO_2 als Produkt der Ozonolyse von Cyclohexen gefunden [280]. In der selben Studie wurden auch Experimente mit Cyclopenten + O_3 und $^{18}\text{O}_3$ durchgeführt, deren Ergebnisse nahelegen, dass die CO_2 -Bildung durch Sekundärreaktionen unter Beteiligung von O_2 erfolgt. Dies ist auch für die Cyclohexen-Ozonolyse wahrscheinlich, sodass nicht zwingend ein Widerspruch zwischen dem Modell dieser Arbeit und den experimentellen Befunden besteht. Auch eine direkte, bisher nicht mit quantenchemischen Methoden gefundene CO_2 -Abspaltung aus dem **BOR** wäre eine mögliche CO_2 -Quelle.

Die chemisch aktivierte Dissoziation der Fragmentradikale **4CBR**, **3CPR**, **4FOBR** und **3FOPR** ist für die Ethen-Bildung im DIOX-Pfad verantwortlich. **4CBR** und **3CPR** werden mit einer Gesamtausbeute von 73% bezüglich **OHS** gebildet, **4FOBR** und **3FOPR** mit einer Gesamtausbeute von 75% bezüglich **ASE**. Dennoch sind die Unterschiede zwischen den Szenarien I bis III für Ethen deutlich ausgeprägt. Da die Bildung von **OHS** ca. 63 kJ mol^{-1} stärker exotherm ist als die **ASE**-Bildung (s. Abb. 6.5), weist die Carbonsäure eine höhere innere Energie als der Ester auf. Entsprechend sind auch die Produktradikale **4CBR** und **3CPR** im Mittel stärker chemisch aktiviert als **4FOBR** und **3FOPR** und reagieren mit einer höheren Wahrscheinlichkeit unter Ethen-Freisetzung. Trotz der druckunabhängigen Ausbeuten des **OHS**- bzw. **ASE**-Zerfalls weisen die Ethen-Ausbeuten des DIOX-Pfads eine leichte Druckabhängigkeit auf, vor allem für die Folgeschritte des **ASE**-Zweigs. Dies ist durch eine teilweise stattfindende Stabilisierung der Alkylradikale bei hohem Druck erklärbar.

Im Rahmen dieser Studie wurden für die Ausbeuten zusätzlich Sensitivitätstests bezüglich der relativen Energien des Potentialdiagramms durchgeführt. Anschließend wurde durch Variation der relevanten Schwellenenergien die Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Produktausbeuten verbessert, vorrangig im Hinblick auf Y_{CO} . Folgende Anpassungen wurden vorgenommen: **TS6.3a** wurde um 4 kJ mol^{-1} abgesenkt, **TS6.3b** dagegen um 4 kJ mol^{-1} erhöht. Aus den energetisch ähnlichen Barrieren folgte dann ein Verzweungsverhältnis von 50:50 zwischen **syn-CI** und **anti-CI** (zuvor 30:70) und damit ein gleichwertiger Beitrag des VHP- und DIOX-Pfads. Damit wird die Druckabhängigkeit von Y_{CO} verstärkt und somit das experimentelle Verhalten besser wiedergegeben. Dieses Verzweungsverhältnis ist auch konsistent mit den gemessenen OH-Ausbeuten von ca. 50% [291], wenn man davon ausgeht, dass das Hydroxylradikal ausschließlich durch $\text{R}_{6.7a}$ im VHP-Pfad gebildet

wird. In dieser Arbeit wurden keine signifikanten alternativen OH-Bildungskanäle gefunden, allerdings ist es nicht auszuschließen, dass auch im DIOX-Pfad entsprechende Reaktionen existieren. Für andere Alkene wurden bereits experimentelle Indizien dafür gefunden [317]. Eine weitere Modifikation betrifft die unimolekularen Reaktionen von **VTR**: hier wurde **TS6.8a** um 8 kJ mol^{-1} erhöht und **TS6.10a** um 4 kJ mol^{-1} gesenkt. Dies resultiert vor allem in einer höheren Ausbeute von $R_{6.10a}$ und damit in einer Erhöhung von $Y_{\text{CO}}^{\text{(VHP)}}$.

Des Weiteren wurden die Energien von **c-C₆H₁₀ + O₃**, **cHex-O₃** und **TS6.2** relativ zu den anderen stationären Punkten jeweils um 8 kJ mol^{-1} gesenkt. Eine Absenkung von **TS6.2** allein hatte nahezu den selben Effekt, allerdings war dann die Beschreibung der Kinetik des Anfangsschrittes unzureichend, denn $k_{6.0}$ wurde zu hoch vorhergesagt. Daher wurde die relative Energie dieser drei stationären Punkte untereinander konstant gehalten. Die energetische Anpassung der Edukte und des Übergangszustands des Anfangsschrittes erscheint zunächst willkürlich, allerdings kann anhand eines Modellsystems, der Ozonolyse von Propen, gezeigt werden, dass sie durchaus einen sinnvollen Hintergrund hat. Für die Gesamtreaktion $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{COOH} + \text{HCHO}$ ergibt sich die experimentelle Reaktionsenthalpie $\Delta_{\text{R}}H(0 \text{ K}) = -702 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Bildungsenthalpien aus CCCBDB [198]). Die CCSD(T)/CBS-ex//B3LYP/6-311+G(d,p)-Methode aus dieser Studie ergibt $\Delta_{\text{R}}H(0 \text{ K}) = -715 \text{ kJ mol}^{-1}$, die Exothermizität wird also durch die Theorie zu hoch eingeschätzt. Es ist wahrscheinlich, dass die Diskrepanz von einer unzureichenden Beschreibung des Ozonmoleküls durch die quantenchemische Methode herrührt, die zu einer Überschätzung von $E(\text{O}_3)$ führt. Darauf deutet auch die zu hohe berechnete Bildungsenthalpie von O_3 hin ($+159,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ im Vergleich zum experimentellen Wert von $+144,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ [198]). Die Absenkung von **TS6.2** bewirkt eine etwas schwächer ausgeprägte chemische Aktivierung aller Intermediate, da die Eingangsverteilungen jeweils zu niedrigeren Energien verschoben sind. Dementsprechend sinkt die Ethen-Ausbeute im DIOX-Pfad, außerdem nimmt im VHP-Pfad die Ausbeute von $R_{6.8a}$ zugunsten von $R_{6.10a}$ ab.

In Abb. 6.12 sind die Produktausbeuten aus dem angepassten Mastergleichungsmodell dargestellt. Es ist für Y_{CO} eine bessere Übereinstimmung als in Abb. 6.11 erkennbar, allerdings werden die Ausbeuten, vor allem für niedrige Drücke, weiterhin vom Modell unterschätzt. Ein möglicher Grund sind Sekundärreaktionen, die zusätzlich CO bilden können (s.u.). Die modellierten Ethen-Ausbeuten liegen immer noch deutlich über den experimentell bestimmten. Von einer Anpassung von Y_{Ethen} an die gemessenen Daten durch Variation von Schwellenenergien wurde abgesehen, da es wegen der vielfältigen mechanistischen Bildungspfade zu viele Unwägbarkeiten gibt, was die Wahl der Anpassungsparameter angeht. Die Ergebnisse in Abb. 6.12 zeigen eine im Wesentlichen druckunabhängige Differenz zwischen den theoretischen und experimentellen Werten. Es ist daher wahrscheinlich, dass das Modell die Ethen-Bildung durch den DIOX-Pfad überschätzt. Die graue Kurve in Abb. 6.12 veranschaulicht die Ethen-Ausbeute, die ausschließlich aus dem VHP-Pfad resultiert. Die Kurve liegt zwar etwas unterhalb der experimentellen Werte, allerdings gibt sie die Druckabhängigkeit qualitativ zufriedenstellend wieder. Durch Addition eines druckunabhängigen Anteils von 5-10% aus dem DIOX-Kanal ließen sich die experimentellen Daten besser

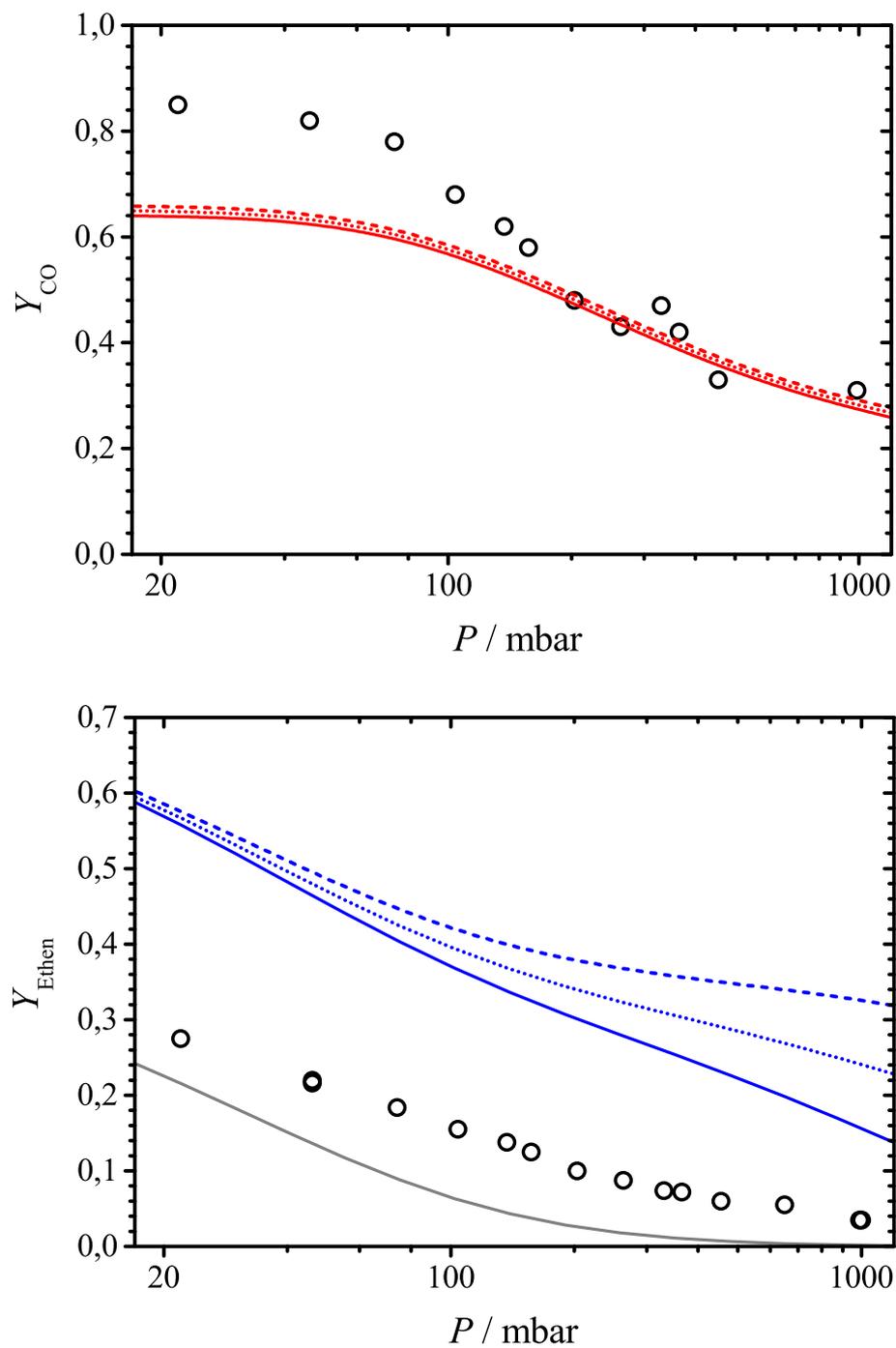


Abbildung 6.12: Druckabhängige Ausbeuten von CO (oben) und Ethen (unten) für $T = 295$ K. Symbole: Experimentelle Werte [291]; farbige Kurven: angepasstes Mastergleichungsmodell (siehe Text) mit $\Delta E_{SL} = 350 \text{ cm}^{-1}$ für Szenario I (gestrichelt), II (gepunktet) und III (durchgezogen); graue Kurve (unten): $Y_{Ethen}^{(VHP)}$.

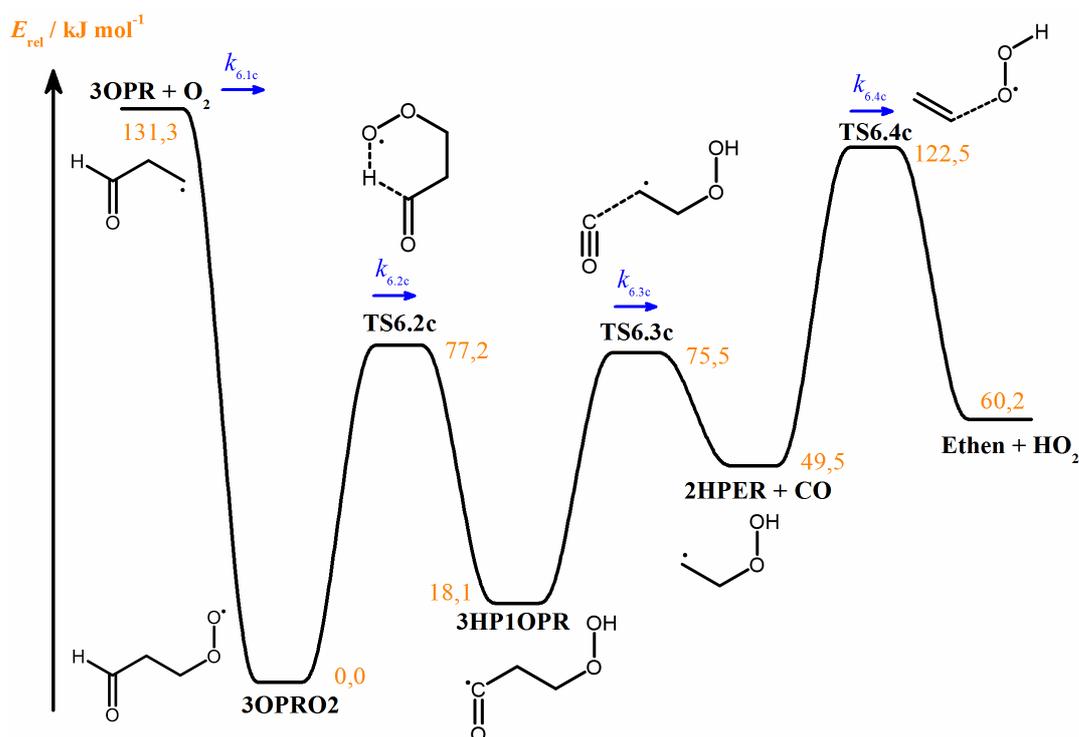


Abbildung 6.13: Potentialdiagramm für die Reaktion **3OPR** + O₂ auf CCSD(T)/CBS-ex//B3LYP/6-311+G(d,p)-Niveau.

reproduzieren. Es ist denkbar, dass die chemische Aktivierung der Fragmentradikale der Carbonsäure bzw. des Esters (**4CBR**, **3CPR**, **4FOBR** und **3FOPR**) durch das Modell überschätzt wird, sodass ein zu großer Anteil an prompt dissoziierenden Radikalen vorhergesagt wird.

6.3.4.3 Folgemechanismen der O₂-Additionen an die Alkylradikale

In dieser Studie wurde stets davon ausgegangen, dass die Addition von Sauerstoff an die intermediären Radikale die chemisch aktivierte Fragmentierung des Molekülgerüsts verhindert und stattdessen zur Bildung von mehrfach oxygenierten Spezies führt. In der experimentellen und theoretischen Arbeit von Rissanen *et al.* [289] wurden beispielsweise die Folgereaktionen der **VTR**+O₂-Addition untersucht. Die Autoren kamen zu dem Schluss, dass die Bildung von CO durch die unimolekulare Zersetzung der Intermediate vernachlässigbar ist, und die Erzeugung von sauerstoffreichen Molekülen durch Autoxidationssequenzen dominiert.

Für kleinere Radikalspezies kann sich jedoch ein anderes Bild ergeben. In Abb. 6.13 ist beispielsweise das Potentialdiagramm für die Reaktion von **3OPR** mit Sauerstoff dargestellt. Hier ist eine energetisch günstige 1,5-H-Verschiebung zum 3-Hydroperoxy-1-oxo-prop-1-yl-Radikal (**3HP1OPR**) und die anschließende Zersetzung zu CO

und einem 2-Hydroperoxy-ethyl-Radikal (**2HPER**) möglich. Die weitere Fragmentierung zu Ethen und HO_2 mit einer Barriere von 73 kJ mol^{-1} steht in Konkurrenz zur Rekombination von **2HPER** mit O_2 . Aufgrund der relativ großen **3OPR**- O_2 -Additionsenergie von 131 kJ mol^{-1} und der moderaten Barriere der Vorwärtsreaktion von 77 kJ mol^{-1} ist ein chemisch aktivierter Mechanismus mit druckabhängiger Verzweigung zwischen der CO-Bildung ($\text{R}_{6.2c}$, $\text{R}_{6.3c}$) und der Stabilisierung des Peroxyradikals **3OPRO2** plausibel. Im Vergleich zum Vinyloxyradikal [312] ist eine höhere Ausbeute der Isomerisierung auf Kosten der Stoßstabilisierung wahrscheinlich, da aufgrund der relativen Energien eine stärkere chemische Aktivierung und eine schnellere Vorwärtsreaktion ($\text{R}_{6.2c}$) zu erwarten sind. Neben dem in Abb. 6.13 dargestellten Mechanismus sind auch für die anderen, bei der Cyclohexen-Ozonolyse entstehenden Radikale (s. Abb. 6.4 und Anhang 8.3.4) Isomerisierungen und Fragmentierungen als Konsequenz von O_2 -Additionen denkbar. Um die Komplexität des Mechanismus nicht weiter zu erhöhen, wurden Reaktionen dieser Art bei der Modellierung der CO- und Ethen-Ausbeuten nicht berücksichtigt. Es ist allerdings möglich, dass gerade Reaktionen wie $\text{R}_{6.3c}$ die Diskrepanz zwischen modellierten und experimentellen CO-Ausbeuten erklären können.

6.3.4.4 Druckabhängige Bildung von Ameisensäure

Wie bereits diskutiert, kann die Zersetzung von **ASE** gemäß $\text{R}_{6.16b}$ die druckabhängige Bildung von HCOOH nicht erklären. Zunächst könnte vermutet werden, dass Ameisensäure als Sekundärprodukt durch Oxidation von Formaldehyd (HCHO) entsteht. Allerdings ist das wahrscheinlichste Schicksal von HCHO in der Gasphase die Bildung des Formylradikals durch Photolyse oder H-Abstraktion, und die darauffolgende Reaktion mit O_2 unter Bildung von HO_2 und CO [318]. Außerdem wurde HCHO bei der Ozonolyse von Cyclohexen überhaupt nicht [280] oder nur in sehr kleinen Mengen gefunden [291]. Ein weiterer denkbarer indirekter Bildungspfad ist die Ozonolyse der primär gebildeten terminalen Alkene Acrolein und Ethen (s. Abb. 6.1). Das dabei auftretende Criegee-Intermediat CH_2OO (**CI1**) kann analog zur Reaktionssequenz $\text{R}_{6.5b}$ - $\text{R}_{6.7b}$ zu Ameisensäure isomerisieren. Die unimolekularen Reaktionen konkurrieren dabei mit der Stoßstabilisierung von **CI1** (evtl. auch des Dioxirans), sodass eine Druckabhängigkeit der HCOOH -Ausbeute resultiert. Daneben sind auch die vorhandenen Konzentrationen der Alkene selbst druckabhängig. Ein solcher Sekundärmechanismus könnte auch qualitativ die im Experiment gefundene verzögerte HCOOH -Bildung erklären [291].

Es konnte in dieser Arbeit kein direkter Reaktionskanal gefunden werden, mit dem die experimentellen Befunde bezüglich der Ameisensäure schlüssig gedeutet werden können. In Abb. 6.14 sind einige Kandidaten dargestellt, die im Laufe dieser Studie untersucht wurden. Reaktionskanal a) weist eine Barriere von 144 kJ mol^{-1} auf (B3LYP/6-311+G(d,p)) und kann somit nicht mit $\text{R}_{6.6b}$ konkurrieren, zumal der Übergangszustand entropisch unvorteilhaft ist. Für Kanal b) konnte ein Übergangszustand gemäß

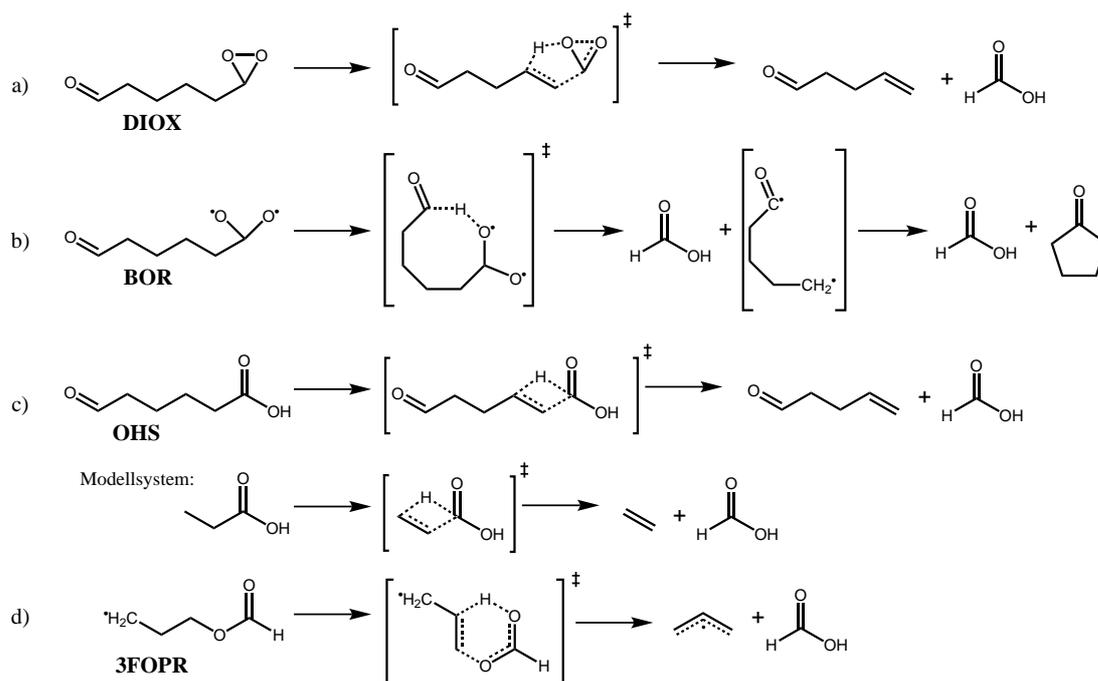


Abbildung 6.14: Einige denkbare direkte HCOOH-Bildungs-Reaktionen aus der Cyclohexen-Ozonolyse.

Abb. 6.14 nicht lokalisiert werden. Angesichts der nahezu barrierelosen Umlagerungen, die für **BOR** zugänglich sind, erscheint es unwahrscheinlich, dass diese Reaktion relevant ist. Reaktion c), eine 1,3-H-Verschiebung, wurde anhand des Modellsystems Propionsäure untersucht. Aufgrund der hohen berechneten B3LYP-Schwellenenergie von 470 kJ mol^{-1} wurde die Untersuchung nicht auf **OHS** ausgedehnt. Kanal d) ist das Analogon von $R_{6.16b}$ mit **3FOPR** als Reaktant. Aufgrund des dabei entstehenden resonanzstabilisierten Allylradikals ist ein energetisch niedriger Übergangszustand zu erwarten. Tatsächlich ist die Barriere mit 158 kJ mol^{-1} (B3LYP/6-311+G(d,p)) geringer als die von $R_{6.16b}$ (B3LYP: 183 kJ mol^{-1}). Allerdings kann Reaktion d) aufgrund des starren Übergangszustands und der hohen Barriere nicht mit der Ethen-Abspaltung (B3LYP-Barriere: 107 kJ mol^{-1}) konkurrieren.

Abschließend lässt sich feststellen, dass bislang keine definitive Erklärung für die druckabhängige Ameisensäurebildung gefunden wurde. Die Ozonolyse von Ethen, Acrolein oder anderen terminalen Alkenen ist eine denkbare Quelle für die verzögerte HCOOH-Bildung. Die Ursache für die direkte HCOOH-Erzeugung ist dagegen noch unklar. Entweder gibt es zusätzliche Reaktionskanäle im Primärmechanismus, oder es existieren schnelle HCOOH-bildende Prozesse infolge der O_2 -Addition an Alkylradikale. Es ist auch nicht ausgeschlossen, dass Reaktion $R_{6.16b}$ eine größere Rolle spielt als im vorliegenden Modell vorausgesagt. Dies bedeutete jedoch, dass die chemische Aktivierung von **ASE** im Modell drastisch überschätzt werden würde. Die negative Druckabhängigkeit der HCOOH-Ausbeute ließe sich nämlich nur durch die Konkurrenz von $R_{6.16b}$ mit der Stoßstabilisierung von **ASE** erklären. Die prompten

Dissoziationen dürften dann im Gegensatz zu den Modellvorhersagen dieser Studie überhaupt keine Rolle spielen.

6.4 Fazit und Ausblick

Kapitel 6 befasste sich mit dem Mechanismus der druckabhängigen Produktbildung bei der Ozonolyse von Cyclohexen. Mit *ab-initio*-Methoden konnten zunächst die wichtigsten Reaktionskanäle identifiziert werden. Unidirektional gekoppelte Mastergleichungen dienten dann der Modellierung des chemisch aktivierten Mechanismus. Die von Zeuch und Mitarbeitern in Experimenten gefundene Druckabhängigkeit der CO- und Ethen-Bildung [291] ließ sich dabei qualitativ mit dem Modell deuten. Allerdings waren die berechneten CO-Ausbeuten zu gering und ihre Druckabhängigkeit zu schwach. Dagegen wurden vom Modell zu hohe Ethen-Ausbeuten im Vergleich zum Experiment vorhergesagt. Die druckabhängige Bildung von Ameisensäure konnte bisher nicht durch den Mechanismus interpretiert werden. Durch die Anpassung einzelner Schwellenenergien ließ sich die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment verbessern. Die Diskrepanz konnte nicht gänzlich eliminiert werden, allerdings ist die Übereinstimmung angesichts der vielen Modellvereinfachungen und der Komplexität des Mechanismus akzeptabel. Ein zusätzlicher Beitrag zur CO-Bildung durch die Folgechemie der Reaktionen $R' + O_2$ ist wahrscheinlich, und für das Intermediat **3OPR** wurde ein entsprechender Mechanismus vorgeschlagen.

Die Reaktion $c\text{-C}_6\text{H}_{10} + O_3$ verläuft je nach Konformation des Criegee-Intermediats über den VHP- oder den DIOX-Pfad. Im VHP-Pfad ist ein Radikal vom Vinyloxy-Typ (**VTR**) für die druckabhängige CO- und Ethen-Bildung entscheidend: es kann vor allem bei niedrigem Druck zu einem Acylradikal (**AR**) isomerisieren, das quantitativ CO abspaltet und in einem Folgeschritt Ethen freisetzen kann. Bei hohem Druck wird hauptsächlich ein **VTR-O₂**-Addukt gebildet, welches weiter oxidiert wird und so zur Aerosolbildung beitragen kann. Im DIOX-Pfad tritt eine hoch angeregte Carbonsäure (**OHS**) bzw. ein Ameisensäureester (**ASE**) als Intermediat auf. Für beide Spezies sind homolytische C–C-Bindungsbrüche am wahrscheinlichsten, molekulare Eliminierungskanäle oder die Stabilisierung durch Stöße sind gemäß den Mastergleichungsrechnungen vernachlässigbar. Das entstehende Formylradikal reagiert auf der experimentellen Zeitskala instantan mit Sauerstoff unter Bildung von CO und HO₂. Ethen entsteht durch die chemisch aktivierte Dissoziation von alkyllischen Fragmentradikalen der **OHS**- bzw. **ASE**-Zersetzung.

Zur Weiterentwicklung des Mechanismus wären zusätzliche experimentelle Informationen hilfreich. Insbesondere Messungen mit reinem N₂ oder anderen Inertgasen anstatt künstlicher Luft als Badgas wären aufschlussreich. Damit könnte der Einfluss der Sekundärreaktionen unter Beteiligung von O₂ unterdrückt werden. Auch spezifische Isotopensubstitutionen könnten die mechanistische Interpretation erleichtern. Ein Ziel von zukünftigen theoretischen Untersuchungen sollte die Suche nach einer plausiblen mechanistischen Erklärung für die beobachtete Ameisensäurebildung sein.

Bezüglich der CO-Ausbeute wäre eine Studie der Reaktion **3OPR** + O₂ mit theoretischen und experimentellen Methoden interessant. Diese Reaktion – und analoge Reaktionen in substituierten Systemen – könnten eine signifikante Quelle für CO und möglicherweise HO₂ darstellen. Auch aus fundamentaler Sicht ist das System interessant, da **3OPR** als Mitglied der homologen Reihe $(\text{CH}_2)_n\text{CHO}$ ($n = 0$: Formyl, $n = 1$: Vinyloxy, $n = 2$: **3OPR**) angesehen werden kann. Es wäre spannend zu untersuchen, ob in dieser Reihe eine Systematik bezüglich der Reaktivität mit O₂ und der Produktausbeuten existiert.

7 Ausblick

Der Einfluss nichtthermischer Energieverteilungen auf die Kinetik von Intermediaten in atmosphärenchemischen Reaktionsmechanismen war das Leitmotiv dieser Arbeit. Es wurde deutlich, dass solche nichtthermischen Effekte unterschiedlich stark ausgeprägt sein können: im Fall des Isopren-Abbaus spielen sie so gut wie keine Rolle, wohingegen sie bei der Ozonolyse von Cyclohexen maßgeblich die Kinetik bestimmen. Die Reaktion von HNO_3 mit OH ist zwischen diesen beiden Extremfällen angesiedelt. Die moderate chemische Aktivierung des präreaktiven HNO_3 -OH-Komplexes resultiert hier in einer deutlichen Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der H-Abstraktion, v.a. bei niedriger Temperatur.

In der Regel setzen die kinetischen Modelle, die in der Atmosphärenchemie oder auch der Verbrennungschemie eingesetzt werden, voraus, dass die Reaktanten der einzelnen Elementarschritte einer Boltzmann-Verteilung bezüglich ihrer inneren Energie gehorchen. Eine Ausnahme stellen unimolekulare Reaktionen und Rekombinationsreaktionen dar, bei denen die Druckabhängigkeit häufig in Form von parametrisierten Geschwindigkeitskonstanten berücksichtigt wird. Ein langfristiges Ziel wäre es, Regeln abzuleiten, mit denen abgeschätzt werden kann, ob und unter welchen Bedingungen nichtthermische Effekte für eine bestimmte Reaktion relevant sind. Dadurch könnte in manchen Fällen auf aufwendige Mastergleichungsrechnungen, wie sie auch in dieser Arbeit durchgeführt wurden, verzichtet werden. Auch eine einfache, universell nutzbare Darstellungsform nichtthermischer Effekte in den kinetischen Modelle wäre wünschenswert.

Ein weiterer Anknüpfungspunkt für zukünftige Arbeiten ist die verbesserte Beschreibung der Kinetik in solchen nichtthermischen Systemen. Während die Energieabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten unimolekularer Reaktionen relativ gut verstanden ist, sind zur entsprechenden Abhängigkeit *bimolekularer* Geschwindigkeitskonstanten von der inneren Energie der Edukte in der Regel keine Daten vorhanden. Genau diese Informationen sind jedoch wichtig, um die Kinetik von nichtthermischen Molekülen adäquat zu beschreiben. Häufig werden bimolekulare Reaktionen von chemisch aktivierten Intermediaten in Mastergleichungsstudien vereinfacht durch eine energieunabhängige kanonische Geschwindigkeitskonstante repräsentiert. Eine andere Näherung wurde in dieser Arbeit genutzt: mit dem detaillierten Gleichgewicht konnte $k(E)$ für eine Assoziationsreaktion aus der Kinetik der entsprechenden Dissoziation abgeleitet werden. Dafür war jedoch die Annahme einer statistischen Energieaufteilung auf die Fragmente notwendig. Eine Alternative zu Näherungen dieser Art sind molekuldynamische Simulationen des Assoziations- bzw. Dissoziationsprozesses. Mit der heutzutage verfügbaren Rechenleistung sollten solche Simulationen auf

Basis von DFT- oder *ab-initio*-Rechnungen auch für mittelgroße Moleküle durchführbar sein. Ideal wären zudem entsprechende experimentelle Studien, durch die sich die theoretischen Ergebnisse validieren ließen.

Auch die Kopplung der Mastergleichungen für mehrere chemisch aktivierte Intermediate könnte weiterentwickelt werden. Herkömmliche *Multiwell*-Systeme bestehen aus mehreren Intermediaten, die durch Isomerisierungen ineinander umgewandelt werden können. Diese Intermediate können relativ problemlos durch eine zusammengefasste Mastergleichung beschrieben werden, die sich mit gängigen Kinetik-Programmpaketen lösen lässt. Dissoziations- und Assoziations-Reaktionen können zwar meist näherungsweise in *Multiwell*-Mechanismen integriert werden. Jedoch ist dann eine vollständige, gekoppelte Beschreibung aller Intermediate durch *eine* Mastergleichung mit den Standardlösungen im Moment noch nicht möglich. Die zeitabhängige Lösung einer solchen Gesamt-Mastergleichung wäre erstrebenswert, da somit makroskopische Geschwindigkeitskonstanten $k(T,P)$ für alle Reaktionsschritte unter Berücksichtigung der nichtthermischen Populationen bestimmt werden könnten. Diese wären dann für kinetische Modellierungen einsetzbar.

Mit Blick auf die zunehmende Rechenleistung ist es absehbar, dass hochgenaue *ab-initio*-Rechnungen für die realistische kinetische Beschreibung von Gasphasenreaktionen bereits in naher Zukunft durchgeführt werden können. Die Bestimmung der Schwellenenergie wird dann nicht mehr der begrenzende Faktor für die exakte Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten sein. Es ist demnach zu erwarten, dass Bedarf nach verfeinerten kinetischen Theorien vorhanden sein wird. Mögliche Verbesserungspunkte sind das mehrdimensionale Tunneln, die gekoppelte Beschreibung mehrerer anharmonischer Freiheitsgrade, parameterfreie Theorien für barrierelose Rekombinations- und die entsprechenden Dissoziationsreaktionen oder Modelle zur Berücksichtigung nichtstatistischer Effekte. Durch entsprechende Weiterentwicklungen könnte man sich langfristig – Schritt für Schritt – dem Idealziel einer voraussagenden reaktionskinetischen Theorie annähern. Mit der vorliegenden Arbeit wurde versucht, einen entsprechenden Beitrag in Bezug auf nichtthermische Molekülverteilungen zu leisten.

8 Anhang

8.1 Daten zu Kapitel 4

8.1.1 Kartesische Koordinaten der stationären Punkte

Die kartesischen Koordinaten (in Ångström) wurden durch CCSD(T)/cc-pVDZ-Rechnungen mit dem Programmpaket MOLPRO 2012.1 [202] erhalten.

HNO₃

```
N 0,1484459 0,0392376 0,0000000; O 1,0650610 -0,7405967 0,0000000;
O 0,1431299 1,2568046 0,0000000; O -1,1237796 -0,5757492 0,0000000;
H -1,7144117 0,2016672 0,0000000.
```

OH

```
H 0,0000000 0,0000000 -0,9212342; O 0,0000000 0,0000000 0,0580461.
```

vdW1

```
N 0,0000000 0,7474909 -0,0797712; O 0,0000000 0,0414182 1,1179762;
O 0,0000000 1,9444041 0,0462066; O 0,0000000 0,0850408 -1,1138478;
H 0,0000000 -0,9062526 0,8325415; H 0,0000000 -2,0605898 -0,8416475;
O 0,0000000 -2,5383312 0,0200761.
```

TS4.2(A)

```
N -0,6115614 -0,0082654 0,0057078; O -0,0443299 1,1618321 0,0343242;
O -1,8091367 -0,1371261 -0,0329902; O 0,1792301 -1,0323284 0,0278534;
O 2,0030203 -0,0132668 -0,0862018; H 1,1189494 0,7645138 -0,0029647;
H 2,1602608 -0,3181436 0,8285172.
```

TS4.2(B)

```
N 0,6674778 0,0706992 0,0057249; O -0,2223041 -0,9963612 0,0267294;
O 1,8240974 -0,2739442 -0,0394576; O 0,2065330 1,2061393 0,0308241;
O -2,1986066 -0,0160572 -0,0382119; H -1,3243507 -0,5642376 0,3940273;
H -1,7557888 0,8551187 -0,1543153.
```

TS4.2(C)

```
N 0,7030343 0,0797908 0,0157242; O -0,2963592 -0,9009987 0,2024436;
O 1,7899784 -0,4206849 -0,1707563; O 0,3721289 1,2412782 0,0835161;
O -2,2342755 0,0774488 -0,1240924; H -1,3284209 -0,3182472 0,4399102;
H -2,5909871 -0,7434713 -0,5173137.
```

vdW2

N -0,7837145 0,0735996 0,0028047; O -0,2087053 1,1446360 0,0097861;
 O -1,9833745 -0,1595274 -0,0106095; O -0,0560461 -1,0271247 0,0134685;
 O 2,6176431 -0,0665674 -0,0614647; H 2,0204828 0,6931359 -0,0852424;
 H 3,0042167 0,0075451 0,8210751.

NO₃

N 0,0000000 0,0000000 0,0000000; O 0,0000000 0,0000000 1,2427043;
 O 0,0000000 1,0762135 -0,6213521; O 0,0000000 -1,0762135 -0,6213521.

H₂O

O 0,0000000 0,0000000 -0,0681164; H 0,0000000 -0,7505487 0,5405283;
 H 0,0000000 0,7505487 0,5405283.

8.1.2 Harmonische Schwingungswellenzahlen und Rotationskonstanten

Die (unskalierten) Schwingungswellenzahlen und Rotationskonstanten (beide in cm^{-1}) wurden aus CCSD(T)/cc-pVDZ-Rechnungen mit dem MOLPRO 2012.1 Programmpaket [202] erhalten.

HNO₃

$\tilde{\nu}$: 3741, 1795, 1365, 1345, 902, 765, 651, 580, 478. *A*: 0,4282; *B*: 0,4018; *C*: 0,2073. **DNO₃**: $\tilde{\nu}_d$: 2723, 1770, 1361, 1048, 901, 765, 647, 542, 353. *A_d*: 0,4272; *B_d*: 0,3753; *C_d*: 0,1998.

OH

$\tilde{\nu}$: 3704. *B*: 18,529. **OD**: $\tilde{\nu}_d$: 2697. *B_d*: 9,821.

vdW1

$\tilde{\nu}$: 3656, 3479, 1784, 1469, 1356, 933, 776, 689, 677, 628, 469, 280, 199, 159, 76. *A*: 0,4073; *B*: 0,09540; *C*: 0,07730. **vdW1(d2)**: $\tilde{\nu}_d$: 2661, 2537, 1746, 1358, 1122, 932, 774, 674, 592, 500, 358, 201, 196, 149, 75. *A_d*: 0,3939; *B_d*: 0,09282; *C_d*: 0,07512.

TS4.2(A)

$\tilde{\nu}$: 1620i, 3741, 1762, 1616, 1528, 1410, 1003, 815, 787, 705, 649, 549, 510, 394, 127. *A*: 0,4167; *B*: 0,1304; *C*: 0,1003. **TS4.2(A)(d2)**: $\tilde{\nu}_d$: 1229i, 2727, 1663, 1382, 1188, 1104, 1002, 813, 784, 703, 521, 464, 406, 372, 122. *A_d*: 0,4029; *B_d*: 0,1242; *C_d*: 0,09660.

TS4.2(B)

$\tilde{\nu}$: 2148i, 3636, 1764, 1702, 1400, 1282, 883, 832, 764, 656, 644, 449, 392, 212, 102. *A*: 0,4038; *B*: 0,1175; *C*: 0,09127. **TS4.2(B)(d2)**: $\tilde{\nu}_d$: 1552i, 2646, 1697, 1309, 1265, 1058, 879, 769, 679, 621, 591, 377, 329, 199, 101. *A_d*: 0,3922; *B_d*: 0,1136; *C_d*: 0,08848.

TS4.2(C)

$\tilde{\nu}$: 2298i, 3743, 1748, 1634, 1356, 1325, 863, 841, 757, 618, 584, 367, 238, 156, 66. *A*: 0,3911; *B*: 0,1106; *C*: 0,08779. **TS4.2(C)(d2)**: $\tilde{\nu}_d$: 1656i, 2725, 1733, 1328, 1208, 1008, 849, 757, 726, 609, 512, 338, 185, 145, 66. *A_d*: 0,3818; *B_d*: 0,1045; *C_d*: 0,08386.

vdW2

$\tilde{\nu}$: 3929, 3825, 1703, 1580, 1255, 803, 766, 660, 354, 331, 175, 124, 108, 52, 16. *A*: 0,4254; *B*: 0,08604;

C : 0,07202. **vdW2(d2)**: $\tilde{\nu}_d$: 2876, 2760, 1580, 1255, 1245, 803, 766, 660, 342, 252, 148, 114, 105, 77, 48. A_d : 0,4137; B_d : 0,08045; C_d : 0,06812.

NO₃

$\tilde{\nu}$: 1148, 1148, 1098, 779, 323, 323. A : 0,4548; B : 0,4548; C : 0,2274.

H₂O

$\tilde{\nu}$: 3927, 3821, 1689. A : 25,415; B : 14,846; C : 9,372. **D₂O**: $\tilde{\nu}_d$: 2874, 2757, 1236. A_d : 14,139; B_d : 7,430; C_d : 4,870.

8.1.3 Vergleich der Strukturen der Übergangszustände TS4.2(A-C)

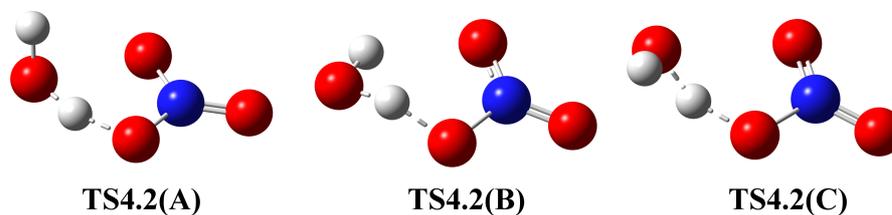


Abbildung 8.1: Vergleich der Strukturen der Übergangszustände für $\text{HNO}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

8.1.4 Relative Energien (CHEAT2) für $\text{DNO}_3 + \text{OD} \rightarrow \text{NO}_3 + \text{D}_2\text{O}$

Für das Potentialdiagramm im nichtdeuterierten Fall, siehe Abb. 4.2. Energien in kJ mol^{-1} :

$\text{DNO}_3 + \text{OD}$: 0,0; **vdw1(d2)**: -29,4; **TS4.2(A)(d2)**: 8,1; **TS4.2(B)(d2)**: 19,1; **TS4.2(C)(d2)**: 28,6; **vdW2(d2)**: -67,3; $\text{NO}_3 + \text{D}_2\text{O}$: -72,4.

8.1.5 IRC-Kurven für TS4.2(A-C) und perdeuterierte Analoga

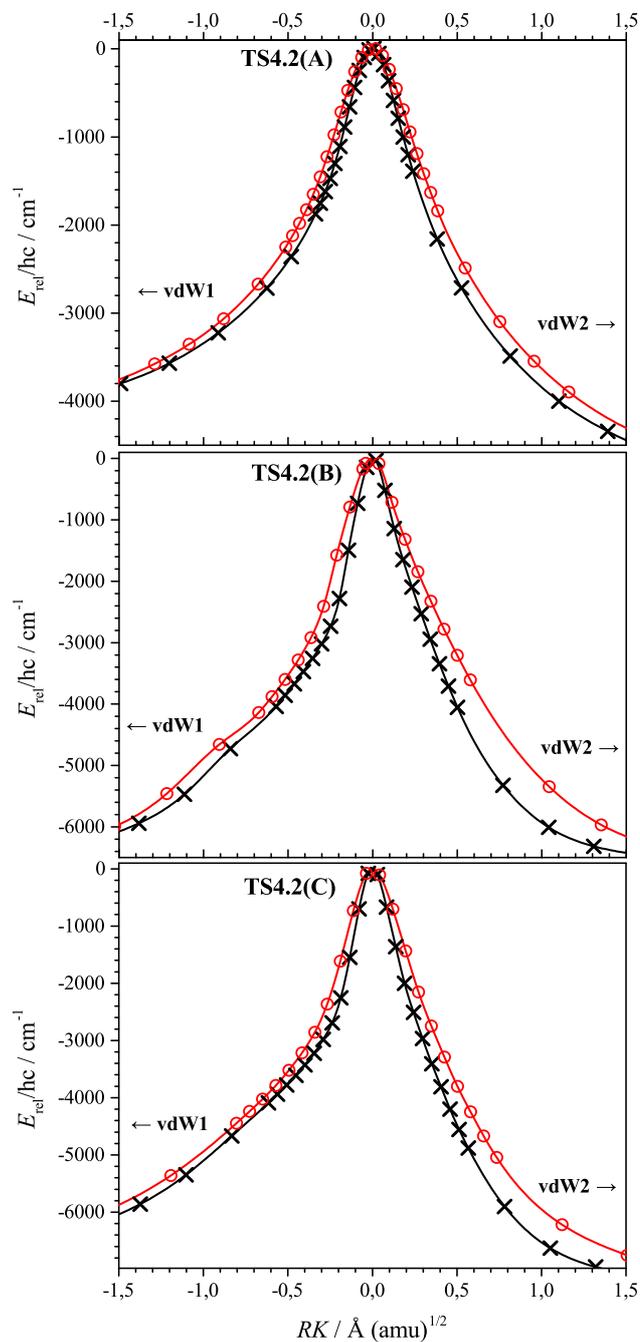


Abbildung 8.2: IRC-Rechnungen mit CCSD(T)/cc-pVDZ//BMK/cc-pVTZ; schwarz: nichtdeuterierte Spezies, rot: perdeuterierte Spezies; Symbole: berechnete Datenpunkte, Linien: Kubische Polynomzüge (engl. *cubic splines*). Anmerkung: Die Kurven wurden jeweils so verschoben, dass der Ursprung des Koordinatensystems mit dem Kurvenmaximum zusammenfällt.

8.1.6 Eigenwerte aus angepasstem Modell ohne Drehimpulsrestriktionen

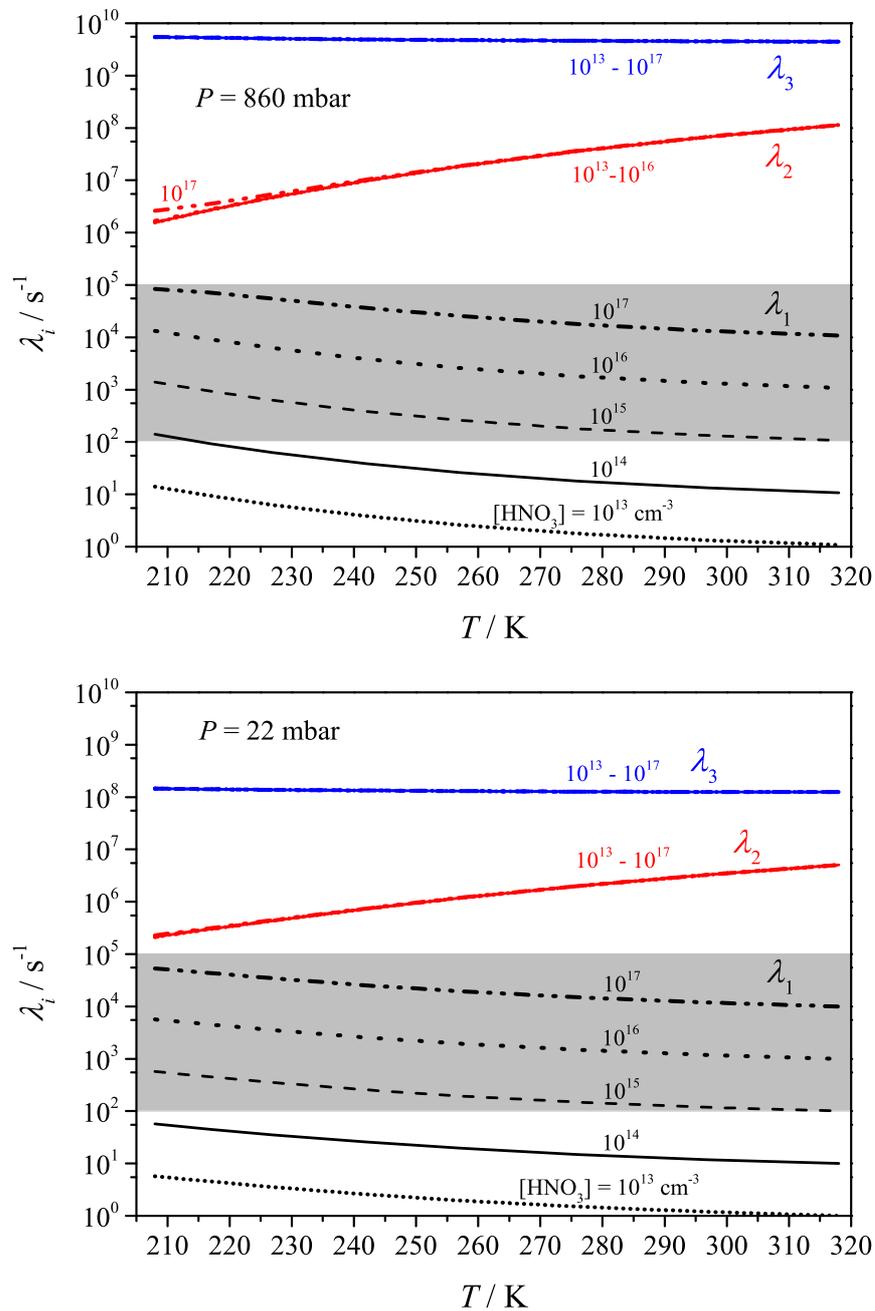


Abbildung 8.3: Grafiken analog zu Abb. 4.8 für das angepasste Mastergleichungsmodell, in dem alle Freiheitsgrade als aktiv betrachtet werden. Spezifische Geschwindigkeitskonstanten der Komplex-Dissoziation berechnet durch ILT von Gl. (4.12) mit $A = 5 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$, $N = 0$, $E_A = 29,7 \text{ kJ mol}^{-1}$. $E(\text{vdW1})$ auf $-32,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ abgesenkt, $\text{ED}_{0,5}$ -Modell mit $\alpha = 1000 \text{ cm}^{-1}$, siehe auch Abb. 4.9.

8.2 Daten zu Kapitel 5ⁱ

8.2.1 Konvergenz des iterativen Verfahrens bei Initialisierung mit Deltafunktionen

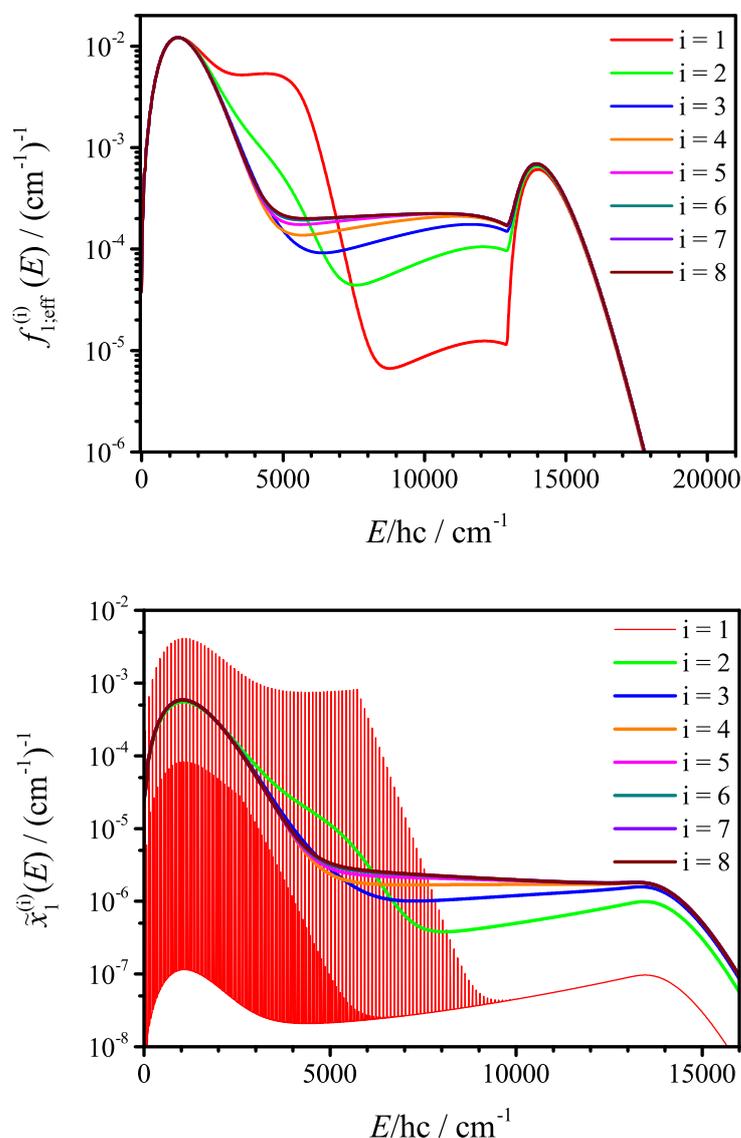


Abbildung 8.4: Grafiken analog zu Abb. 5.8, allerdings wurde das iterative Verfahren mit (jeweils zufällig platzierten) Deltafunktionen anstatt mit Boltzmann-Verteilungen initialisiert. Für $i = 0$ wurde $\tilde{x}_{2A}^{(0)} = \delta(E - 9920 \text{ cm}^{-1})$ und $\tilde{x}_{2B}^{(0)} = \delta(E - 13080 \text{ cm}^{-1})$ eingesetzt (nicht dargestellt).

ⁱDie kartesischen Koordinaten, Schwingungsfrequenzen und Rotationskonstanten aller für Kap. 5 relevanten Moleküle und Übergangszustände sind über das elektronische Zusatzmaterial von Ref. [256] zugänglich: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/kin.20849/supinfo>.

8.2.2 Quasistationäre Verteilung von 2A bei reversibler Kopplung

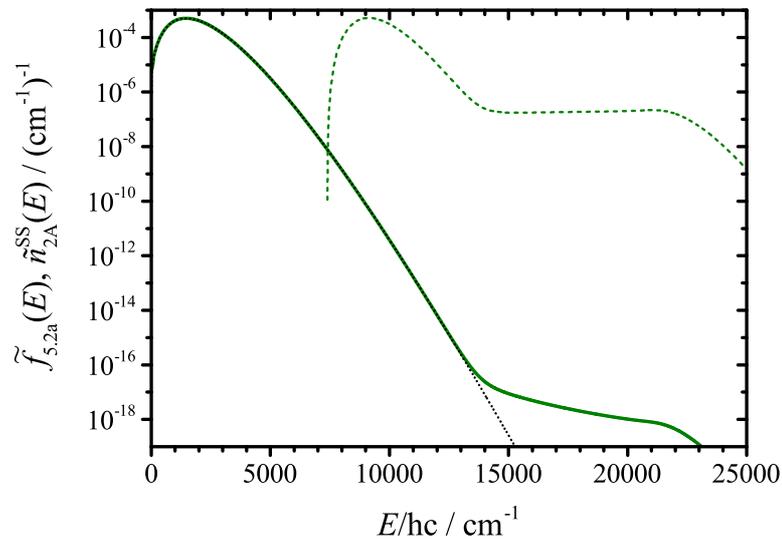


Abbildung 8.5: Normierte Energieverteilungen von 1,2-ISO2 (**2A**) bei 298 K, 1 bar mit $\Delta E_{\text{SL}} = 100 \text{ cm}^{-1}$ und $k_{\text{ps,Senken}} = 0$, erhalten aus der iterativen Lösung des gekoppelten Mastergleichungssystems mit Reversibilität der O_2 -Addition. Durchgezogene Linie: quasistationäre Verteilung $\tilde{n}_{2\text{A}}^{\text{SS}}(E)$; gestrichelte Linie: Eingangsverteilung $\tilde{f}_{5,2\text{a}}(E)$; gepunktete Linie: Boltzmann-Verteilung. Grafik analog zu Abb. 5.9.

8.2.3 Unimolekulare Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von $k_{\text{ps,Senken}}$

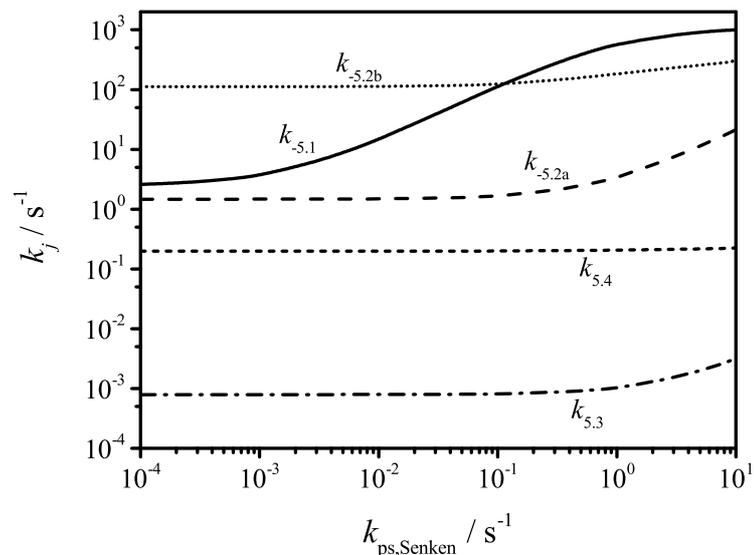


Abbildung 8.6: Geschwindigkeitskonstanten der unimolekularen Reaktionen von 1-ISOH, 1,2-ISO2 und Z-1,4-ISO2 bei 298 K, 1 bar in Abhängigkeit von $k_{\text{ps,Senken}}$. Berechnung mit Gl. (3.14), wobei die quasistationären Verteilungen aus dem reversibel gekoppelten System erhalten wurden.

8.2.4 Einfluss von $k_{\text{ps,Senken}}$ auf die Gesamtintermediatkonzentration

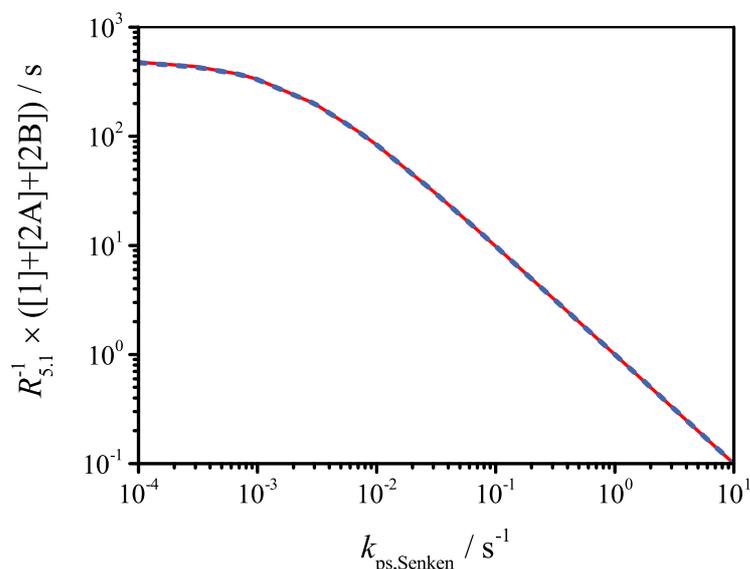


Abbildung 8.7: Summe der quasistationären Konzentrationen von 1-ISOH, 1,2-ISO2 und Z-1,4-ISO2, normiert auf die Bildungsgeschwindigkeit $R_{5,1}$, als Funktion des Parameters $k_{\text{ps,Senken}}$. Rote durchgezogene Linie: Mastergleichungsmodell; blaue gestrichelte Linie: Hochdruckmodell.

8.3 Daten zu Kapitel 6

8.3.1 Kartesische Koordinaten der stationären Punkte

Die kartesischen Koordinaten (in Ångström) wurden mittels Geometrieoptimierung auf B3LYP/6-311+G(d,p)-Niveau erhalten. Ausnahmen stellen die Spezies **cHex-O₃** und **TS6.2** dar, welche mit MP4/cc-pVDZ berechnet wurden. Alle Rechnungen erfolgten mit dem Programmpaket GAUSSIAN 09 [195].

c-C₆H₁₀

```

C  0,118925 -0,656728  1,305405;  H  0,224484 -1,179683  2,252719;
C -0,118925  0,656728  1,305405;  H -0,224484  1,179683  2,252719;
C -0,250368  1,479852  0,047975;  H  0,300522  2,420201  0,166225;
H -1,301773  1,771483 -0,086187;  C  0,250368 -1,479852  0,047975;
H  1,301773 -1,771483 -0,086187;  H -0,300522 -2,420201  0,166225;
C -0,250368 -0,725104 -1,192444;  H -1,347142 -0,724442 -1,195097;
H  0,066516 -1,242355 -2,103276;  C  0,250368  0,725104 -1,192444;
H  1,347142  0,724442 -1,195097;  H -0,066516  1,242355 -2,103276.

```

O₃

O 0,000000 0,000000 0,447749; O 0,000000 1,087896 -0,223875;
 O 0,000000 -1,087896 -0,223875.

cHex-O₃

C 0,456251 0,624231 1,311660; C 0,937939 1,563415 0,221249;
 O -2,227923 0,953172 -0,200982; O -2,545841 -0,246128 0,005112;
 O -1,907072 -1,129665 -0,622114; C 1,268676 0,793821 -1,068043;
 C 2,140110 -0,431799 -0,749744; C 1,375513 -1,422036 0,146667;
 C 0,641427 -0,713289 1,269905; H -0,058495 1,069054 2,174931;
 H 1,833508 2,113007 0,578829; H 0,164435 2,328630 0,023418;
 H 1,774879 1,458361 -1,792273; H 0,321855 0,455851 -1,530988;
 H 2,466426 -0,935249 -1,678448; H 3,057144 -0,095169 -0,225243;
 H 2,071421 -2,168780 0,575171; H 0,645241 -1,995239 -0,459318;
 H 0,250771 -1,335556 2,087634.

POZ

C 1,997894 0,900073 -0,082904; C 2,015590 -0,589401 -0,445173;
 C 1,061759 -1,383965 0,455933; C -0,342533 -0,799403 0,558947;
 C -0,441250 0,740534 0,629519; C 0,582531 1,468753 -0,248093;
 H 0,980666 -2,425968 0,133313; H 1,725288 -0,710901 -1,493952;
 H 3,024921 -0,999847 -0,346706; H 2,346453 1,035140 0,949775;
 H 2,692420 1,456596 -0,718444; H -0,889856 -1,240676 1,398400;
 H -0,392450 1,068782 1,673416; H 0,266165 1,358113 -1,289095;
 H 0,554414 2,537430 -0,018360; H 1,463840 -1,408994 1,475555;
 O -1,769096 1,007850 0,157079; O -1,090020 -1,049807 -0,635696;
 O -2,267860 -0,294196 -0,393043.

syn-CI

C -1,309184 0,070829 -0,001120; H -1,353822 0,754240 -0,862570;
 H -1,355092 0,755689 0,859046; C -0,039794 -0,786248 0,000195;
 H -0,041647 -1,442079 0,879372; H -0,041039 -1,443973 -0,877577;
 C 1,235052 0,063661 -0,000295; H 1,241295 0,725288 0,871578;
 H 1,241979 0,723251 -0,873708; C 2,507018 -0,781718 0,001200;
 H 2,546102 -1,453223 -0,868825; H 2,545503 -1,451045 0,872925;
 C 3,793058 0,009946 0,000621; H 4,718282 -0,606876 0,001832;
 O 3,863265 1,213642 -0,001089; C -2,557916 -0,709630 -0,001273;
 H -2,608212 -1,795669 -0,002671; O -3,697653 -0,164784 0,000124;
 O -3,748456 1,205311 0,001545.

SOZ

H 1,742656 2,170049 -0,654880; C 1,108124 1,282103 -0,564598;
 C -0,165089 1,716477 0,186393; C 1,925190 0,177771 0,135701;
 H 0,854924 0,975195 -1,582238; C -1,192868 0,633210 0,503617;
 H 0,119993 2,157375 1,149442; H -0,679931 2,501681 -0,377835;
 C 1,368860 -1,254048 0,013982; H 2,023366 0,431684 1,196416;
 H 2,940278 0,176229 -0,273058; H -2,022813 1,027845 1,094399;
 C -0,138614 -1,343975 0,208154; H 1,855168 -1,902829 0,749450;
 H 1,590410 -1,675874 -0,972474; H -0,485089 -2,352711 0,452179;
 O -0,634060 -0,468284 1,205445; O -1,790713 0,026564 -0,630826;
 O -0,746801 -0,905514 -1,034730.

VHP

C -1,306441 -0,269848 0,371003; H -1,463944 0,503514 1,113592;
 H -4,596251 0,891224 0,663728; C 0,024065 -0,971065 0,350710;
 H 0,183070 -1,472794 1,315105; H 0,016444 -1,762804 -0,407746;
 C 1,202964 -0,017134 0,089777; H 1,199230 0,787175 0,832001;
 H 1,072852 0,471244 -0,880135; C 2,552716 -0,730693 0,127377;
 H 2,605389 -1,534600 -0,621736; H 2,712108 -1,239176 1,089991;
 C 3,754290 0,153556 -0,098597; H 4,731234 -0,378999 -0,078781;
 O 3,716721 1,344159 -0,288284; C -2,280061 -0,551430 -0,489041;
 H -2,206283 -1,298037 -1,274351; O -3,526212 0,010294 -0,589920;
 O -3,682888 1,064665 0,395825.

VTR-OH

C 0,930136 0,359116 0,721730; H 0,892604 -0,003077 1,746170;
 H 4,875448 -0,468633 -0,230525; C -0,286955 0,955902 0,113830;
 H -0,533327 1,878426 0,661778; H -0,084759 1,252536 -0,921139;
 C -1,511765 0,015778 0,172346; H -1,708267 -0,271195 1,209139;
 H -1,289960 -0,912205 -0,361149; C -2,762503 0,659320 -0,422606;
 H -2,612012 0,939767 -1,474751; H -3,012901 1,600978 0,086998;
 C -3,997179 -0,210249 -0,369039; H -4,907716 0,248170 -0,811944;
 O -4,039781 -1,316818 0,107239; C 2,172620 0,223672 0,043575;
 H 2,213925 0,580172 -1,001425; O 3,182594 -0,265079 0,571176;
 O 5,719792 -0,526374 -0,736186.

VTR

C 1,832419 -0,007011 0,472842; H 1,870235 -0,668815 1,334758;
 C 0,608340 0,801230 0,227782; H 0,486684 1,516789 1,055655;
 H 0,730615 1,398119 -0,683082; C -0,673932 -0,054399 0,134968;
 H -0,792252 -0,643597 1,048751; H -0,576749 -0,777168 -0,679543;
 C -1,922325 0,797128 -0,085690; H -1,850704 1,387223 -1,010588;
 H -2,048470 1,542578 0,713073; C -3,212463 0,015389 -0,161718;
 H -4,120296 0,634132 -0,332882; O -3,302397 -1,181778 -0,050577;
 C 2,988119 0,025341 -0,361011; H 2,938291 0,693552 -1,243618;
 O 4,007610 -0,636833 -0,145118.

OH

O 0,000000 0,000000 0,108428; H 0,000000 0,000000 -0,867426.

3OPR

C 1,467684 -0,562166 0,000348; H 1,002964 -1,538198 -0,000598;
 H 2,546748 -0,485766 -0,001503; C 0,631724 0,662807 0,000170;
 H 0,848931 1,314744 -0,864439; H 0,848714 1,315212 0,864449;
 C -0,863455 0,433072 -0,000177; H -1,471127 1,363582 -0,000539;
 O -1,398993 -0,646481 0,000073.

ACR

C -1,761174 0,141222 0,000000; C -0,562522 -0,447269 0,000000;
 H -1,853409 1,223683 0,000000; H -2,683359 -0,427629 0,000000;
 H -0,445580 -1,526599 0,000000; C 0,677314 0,349687 0,000000;
 O 1,791957 -0,122749 0,000000; H 0,524983 1,450698 0,000000.

2FCPR

C -1,750550 -1,118428 0,086679; C -0,284433 -1,252844 0,551979;

C 0,491855 -0,265588 -0,344273; C -0,452204 0,970545 -0,405278;
 C -1,882171 0,291168 -0,537273; H -1,981250 -1,877184 -0,665704;
 H -2,447555 -1,263806 0,913490; H 0,100171 -2,270853 0,468595;
 H -0,190297 -0,945244 1,596995; H 0,611734 -0,670933 -1,354397;
 H -0,259149 1,623353 -1,268772; H -2,634035 0,916318 -0,055594;
 H -2,111920 0,257907 -1,604531; C 1,856318 0,074782 0,200169;
 H 1,846349 0,641673 1,155707; O 2,897204 -0,239288 -0,323209;
 O -0,498071 1,663157 0,760982.

AR

C -1,805151 -0,473899 0,118558; H -1,808292 -1,152438 -0,743741;
 C -0,646659 0,528036 0,058959; H -0,760566 1,156367 -0,831708;
 H -0,713691 1,200177 0,921117; C 0,720092 -0,163513 0,034100;
 H 0,781867 -0,844516 -0,820677; H 0,836820 -0,791001 0,923739;
 C 1,878894 0,829389 -0,033115; H 1,861806 1,526576 0,817138;
 H 1,807344 1,472952 -0,922027; C 3,251461 0,201752 -0,057404;
 H 4,093073 0,927012 -0,106465; O 3,471109 -0,983887 -0,027855;
 C -3,166355 0,192178 0,214889; H -1,725032 -1,090056 1,023302;
 O -4,191986 -0,152204 -0,256720.

5OPR

C -2,886656 -0,528405 -0,007903; H -2,748491 -1,535638 0,367881;
 C -1,766188 0,452668 0,007527; H -1,872578 1,150629 -0,834439;
 H -1,839814 1,088117 0,909013; C -0,375617 -0,198246 -0,023983;
 H -0,276818 -0,811588 -0,924328; H -0,273053 -0,886456 0,820904;
 C 0,757686 0,823776 0,019063; H 0,691116 1,462286 0,912625;
 H 0,700610 1,524981 -0,826600; C 2,148863 0,240021 0,006894;
 H 2,967600 0,993199 0,028880; O 2,408991 -0,937578 -0,022575;
 H -3,889021 -0,223783 -0,282924.

CO

C 0,000000 0,000000 -0,644422; O 0,000000 0,000000 0,483317.

C₂H₄

C -0,664398 0,000000 0,000000; H -1,235134 -0,922788 0,000000;
 H -1,235134 0,922788 0,000000; C 0,664398 0,000000 0,000000;
 H 1,235134 0,922788 0,000000; H 1,235134 -0,922788 0,000000.

HCO (Formyl)

C 0,061786 0,583833 0,000000; H -0,865004 1,221093 0,000000;
 O 0,061786 -0,590512 0,000000.

O₂

O 0,000000 0,000000 0,602855; O 0,000000 0,000000 -0,602855.

HO₂

H -0,884625 -0,876370 0,000000; O 0,055289 -0,609575 0,000000;
 O 0,055289 0,719121 0,000000.

2OCPALD

C 1,610454 -1,268054 0,065349; C 0,082619 -1,448933 0,213461;
 C -0,442311 -0,057043 0,583168; C 0,614434 0,941182 0,043729;
 C 1,772188 0,136954 -0,532914; H 2,093007 -1,309619 1,047300;

H 2,061872 -2,047057 -0,550907; H -0,182423 -2,208283 0,950275;
H -0,363412 -1,756197 -0,736444; H -0,459011 0,107459 1,670419;
H 1,636563 0,118820 -1,622325; H 2,723795 0,631365 -0,332486;
C -1,827600 0,302699 0,079898; H -2,139395 1,343009 0,294037;
O -2,545687 -0,456036 -0,521370; O 0,516975 2,140995 0,091869.

4F5OPR

C -1,959324 -0,206576 -0,507735; C -0,738605 -0,555696 0,360984;
C 0,596517 -0,172137 -0,282343; C 0,908256 1,327118 -0,225274;
C -3,257291 -0,549717 0,136999; H -1,930255 0,872114 -0,731865;
H -1,879363 -0,713325 -1,477865; H -0,742757 -1,632754 0,561344;
H -0,828233 -0,051267 1,328294; H 0,628464 -0,436356 -1,348337;
H 1,835695 1,620298 -0,754925; H -4,134977 -0,766550 -0,458839;
H -3,388672 -0,432506 1,206688; C 1,790522 -0,891887 0,345472;
H 1,608313 -1,310073 1,357624; O 2,866441 -0,993540 -0,185566;
O 0,232475 2,136513 0,354223.

2HCPOMR

C 1,654995 -1,123382 -0,290458; C 0,118091 -1,308144 -0,448095;
C -0,513109 -0,205907 0,450795; C 0,547542 0,913576 0,470077;
C 1,851866 0,128950 0,598851; H 2,119278 -2,004718 0,156797;
H 2,115518 -0,975710 -1,267950; H -0,231229 -2,296162 -0,145921;
H -0,180291 -1,160351 -1,487654; H -0,666622 -0,586778 1,468818;
H 0,388346 1,613855 1,298969; H 2,704183 0,740781 0,299407;
H 1,995890 -0,154512 1,645976; C -1,862595 0,238376 -0,071555;
H -0,305743 1,917941 -0,977663; O -2,927823 -0,235800 0,113570;
O 0,587814 1,616406 -0,769628.

BiCycOxyl

C -2,164605 0,358169 -0,061674; C -0,995681 1,370734 -0,150753;
C 0,167440 0,633434 0,524504; C -0,157473 -0,875708 0,536929;
C -1,500243 -1,028306 -0,196335; H -2,650601 0,444923 0,915955;
H -2,931331 0,537013 -0,818969; H -1,224673 2,321237 0,334372;
H -0,767779 1,591305 -1,197659; H 0,516994 1,067622 1,457703;
H -0,133557 -1,363888 1,514584; H -1,297567 -1,261044 -1,245723;
H -2,115500 -1,834115 0,208725; C 1,418185 0,152640 -0,386911;
H 1,269107 0,470569 -1,437756; O 2,572312 0,526053 0,061964;
O 1,018834 -1,230976 -0,227687.

anti-CI

C -1,148457 -0,671453 0,246293; H -0,933016 -1,345749 1,085710;
H -1,155911 -1,270838 -0,667205; C -0,048154 0,412561 0,181452;
H -0,248754 1,070513 -0,670782; H -0,100951 1,039218 1,079494;
C 1,351612 -0,198319 0,057693; H 1,402133 -0,838204 -0,828824;
H 1,549051 -0,854142 0,911555; C 2,449255 0,860524 -0,025905;
H 2,436312 1,526120 0,849381; H 2,302071 1,527845 -0,887104;
C 3,850018 0,305724 -0,133265; H 4,650743 1,073925 -0,199499;
O 4,127542 -0,867694 -0,148762; C -2,497765 -0,091489 0,454259;
H -2,787515 0,473425 1,340092; O -3,371872 -0,226208 -0,439756;
O -4,612323 0,330476 -0,248479.

DIOX

C -1,310388 -0,589853 0,181365; H -1,161373 -1,361919 0,946255;

H -1,334609 -1,088097 -0,791445; C -0,170665 0,437776 0,244458;
 H -0,335363 1,202755 -0,523207; H -0,197713 0,957010 1,210994;
 C 1,207934 -0,201898 0,047542; H 1,239101 -0,729982 -0,910633;
 H 1,377979 -0,964738 0,814105; C 2,343951 0,817785 0,093803;
 H 2,352357 1,370292 1,044887; H 2,221276 1,592654 -0,676811;
 C 3,726025 0,237562 -0,084557; H 4,549962 0,984148 -0,059321;
 O 3,970485 -0,932807 -0,243517; C -2,654020 0,038584 0,413534;
 H -2,801108 0,539023 1,373667; O -3,787358 -0,609801 -0,072084;
 O -3,279068 0,674999 -0,660070.

BOR

C 1,295215 -0,842397 -0,000003; H 1,196191 -1,468555 -0,891224;
 H 1,196218 -1,468543 0,891231; C 0,279250 0,300833 0,000006;
 H 0,442974 0,935116 0,880315; H 0,442940 0,935103 -0,880316;
 C 2,820548 -0,315821 -0,000014; H 3,399846 -1,272322 0,000000;
 O 3,042678 0,307768 1,166056; O 3,042650 0,307743 -1,166101;
 C -1,158555 -0,236225 0,000030; H -1,322109 -0,877704 -0,875556;
 H -1,322093 -0,877658 0,875659; C -2,200943 0,883404 0,000013;
 H -2,079988 1,545578 -0,872581; H -2,080036 1,545588 0,872605;
 C -3,631382 0,391794 -0,000035; H -4,401145 1,197344 -0,000034;
 O -3,960397 -0,774196 -0,000051.

OHS

C -1,458458 0,030262 0,000000; H -1,679890 -0,596681 0,871490;
 H -1,679890 -0,596681 -0,871490; C 0,000000 0,485054 0,000000;
 H 0,178797 1,119876 -0,874095; H 0,178797 1,119876 0,874095;
 C 0,976036 -0,696382 0,000000; H 0,797305 -1,332547 -0,872954;
 H 0,797305 -1,332547 0,872954; C 2,436463 -0,247684 0,000000;
 H 2,662360 0,385553 0,870028; H 2,662360 0,385553 -0,870028;
 C 3,447275 -1,368421 0,000000; H 4,508918 -1,036005 0,000000;
 O 3,179232 -2,544594 0,000000; C -2,447764 1,171079 0,000000;
 H -4,306948 1,492483 0,000000; O -2,182169 2,347050 0,000000;
 O -3,727116 0,716003 0,000000.

ASE

C -1,311418 -0,035906 0,000000; H -1,414700 -0,671126 0,883536;
 H -1,414700 -0,671126 -0,883536; C 0,000000 0,729443 0,000000;
 H 0,029869 1,382302 -0,879105; H 0,029869 1,382302 0,879105;
 C 1,209990 -0,212553 0,000000; H 1,174805 -0,871798 -0,873064;
 H 1,174805 -0,871798 0,873064; C 2,536943 0,543936 0,000000;
 H 2,620072 1,210892 0,870531; H 2,620072 1,210892 -0,870531;
 C 3,766386 -0,331196 0,000000; H 4,730756 0,222727 0,000000;
 O 3,757818 -1,537372 0,000000; C -3,637321 0,451520 0,000000;
 H -4,348433 1,289325 0,000000; O -3,942969 -0,710481 0,000000;
 O -2,388585 0,937346 0,000000.

Vinyloxy

C 1,168225 -0,171420 0,000105; H 1,271770 -1,250230 0,000222;
 C -0,132845 0,406573 -0,000051; H -0,190551 1,510435 -0,000167;
 O -1,168745 -0,265100 -0,000061; H 2,056463 0,449681 0,000109.

4CBR

C -0,358434 -0,632930 0,019725; H -0,357663 -1,256730 0,921365;

H -0,372185 -1,336626 -0,820194; C 0,873671 0,269134 -0,030358;
 H 0,843505 0,878889 -0,937797; H 0,843907 0,971508 0,808092;
 C 2,184506 -0,529484 0,011743; H 2,215821 -1,242614 -0,823450;
 H 2,185623 -1,160731 0,919116; C 3,405486 0,323019 -0,008542;
 H 3,378700 1,341421 0,361549; H 4,368596 -0,091937 -0,279288;
 C -1,665563 0,123089 -0,000482; H -3,528132 -0,180339 -0,005575;
 O -1,799969 1,320594 -0,015825; O -2,727051 -0,725571 0,003782.

3CPR

C 0,270544 -0,573626 0,017518; H 0,312236 -1,231406 0,891918;
 H 0,329306 -1,237742 -0,852323; C 1,429649 0,426247 0,023299;
 H 1,314882 1,100645 -0,840720; H 1,346214 1,083564 0,895907;
 C 2,765290 -0,231189 -0,005059; H 3,652476 0,313048 0,293533;
 H 2,900828 -1,208516 -0,454099; C -1,090279 0,079935 -0,003896;
 H -2,923967 -0,364866 0,009838; O -1,314756 1,263486 -0,044912;
 O -2,083144 -0,846352 0,028009.

4FOBR

C 0,318692 -0,745252 0,478318; H 0,075857 -1,770762 0,759948;
 H 0,534154 -0,163118 1,375756; C -0,801072 -0,114700 -0,338773;
 H -0,509561 0,897311 -0,632672; H -0,941053 -0,694930 -1,257020;
 C -2,121762 -0,062507 0,446295; H -1,987483 0,523742 1,364252;
 H -2,368364 -1,083032 0,791882; C -3,259424 0,488278 -0,341860;
 H -3,297492 0,369305 -1,418523; H -4,127755 0,904930 0,153027;
 C 2,385408 0,170815 -0,290550; H 3,251500 -0,069236 -0,922703;
 O 2,241741 1,201054 0,311649; O 1,538152 -0,867806 -0,303464.

3FOPR

C -0,363621 -0,531373 0,542125; H -0,774213 -1,431828 0,997117;
 H -0,156116 0,210955 1,312998; C -1,317219 0,033609 -0,527077;
 H -0,832174 0,903795 -0,981432; H -1,441979 -0,725601 -1,305286;
 C -2,635632 0,418388 0,051934; H -2,759938 1,365166 0,563369;
 H -3,473132 -0,268022 0,047170; C 1,857072 -0,042811 -0,185435;
 H 2,736799 -0,515121 -0,643996; O 1,791529 1,111832 0,141783;
 O 0,890615 -0,962609 -0,051685.

CO₂

C 0,000000 0,000000 0,000000; O 0,000000 0,000000 1,160800;
 O 0,000000 0,000000 -1,160800.

Pentanal

C 2,850569 -0,499772 0,000335; H 2,812657 -1,147444 -0,881052;
 H 2,814043 -1,143958 0,884328; C 1,693640 0,503506 -0,000732;
 H 1,778899 1,158787 0,875001; H 1,778736 1,156765 -0,877984;
 C 0,317124 -0,170530 0,000149; H 0,224528 -0,824930 0,873281;
 H 0,223694 -0,825518 -0,872442; C -0,836536 0,830224 0,000352;
 H -0,786435 1,502211 -0,869334; H -0,786505 1,501794 0,870359;
 C -2,217565 0,223361 0,000139; H -3,048869 0,963283 0,000365;
 O -2,459130 -0,958720 -0,000319; H 3,818900 0,008040 -0,001431.

But-3-enal

C -2,176503 -0,231782 -0,261488; H -2,455641 0,536400 -0,976808;
 H -2,903689 -1,014405 -0,078432; C -1,000382 -0,219011 0,359245;

H -0.751163 -1.013048 1.057187; C 0.048217 0.835256 0.164325;
H 0.149182 1.461091 1.066063; H -0.221223 1.532928 -0.638367;
C 1.441417 0.312113 -0.120555; H 2.192880 1.105909 -0.326493;
O 1.764145 -0.848542 -0.119038.

Ethen-1,1-diol

H 0.058315 1.884880 0.000025; C 0.077865 -0.035236 -0.000001;
O -0.579039 1.162764 -0.000004; C 1.399459 -0.214059 0.000001;
H 1.807162 -1.213004 0.000011; H 2.075022 0.629345 -0.000007;
O -0.809067 -1.053131 -0.000005; H -1.699592 -0.682512 0.000039.

Pent-4-enal

C -2,829305 -0,242770 -0,353508; H -2,712898 -0,998893 -1,124436;
H -3,825505 0,160542 -0,210871; C -1,799308 0,163020 0,385783;
H -1,967400 0,922395 1,149134; C -0,389870 -0,342221 0,259205;
H -0,339950 -1,139785 -0,486808; H -0,068465 -0,788340 1,207140;
C 0,597871 0,770220 -0,112529; H 0,550453 1,605275 0,601483;
H 0,345417 1,218455 -1,083353; C 2,041096 0,335446 -0,180674;
H 2,753577 1,138008 -0,473523; O 2,442734 -0,777479 0,053946.

HCOOH

C 0,136857 0,398864 0,000000; H -1,061725 -1,058285 0,000000;
O -1,118357 -0,089102 0,000000; O 1,135362 -0,264750 0,000000;
H 0,104538 1,495919 0,000000.

2CER

C 0,765851 -0,703540 0,000004; H 0,718558 -1,381274 0,865915;
H 0,718557 -1,381285 -0,865899; C 2,005758 0,113381 -0,000005;
H 1,951251 1,192694 0,000028; H 2,970829 -0,375153 -0,000020;
C -0,509770 0,111224 0,000001; H -2,382017 -0,120114 -0,000007;
O -0,591612 1,312256 -0,000001; O -1,601915 -0,694913 -0,000001.

CMR

C 1,375541 -0,284220 0,000000; H 2,125591 0,493078 -0,000003;
H 1,659232 -1,327400 0,000020; C -0,012848 0,111079 -0,000001;
H -1,764353 -0,595516 0,000047; O -0,409840 1,262030 0,000000;
O -0,864738 -0,953444 -0,000008.

2FOER

C -0,841898 -0,461441 -0,016826; H -0,644940 -1,094369 -0,887840;
H -0,568419 -1,053203 0,868949; C -2,240129 0,012590 0,027104;
H -2,482783 0,953778 0,501813; H -3,038791 -0,640961 -0,296792;
C 1,353015 0,446028 -0,018046; H 1,900214 1,397994 -0,057693;
O 1,863465 -0,639458 0,055032; O 0,037634 0,696169 -0,065260.

FOMR

C -1,399955 -0,444615 0,000000; H -0,966422 -1,431383 0,000000;
H -2,448082 -0,200522 0,000000; C 0,772793 0,447565 0,000000;
H 1,263942 1,426439 0,000000; O 1,315743 -0,619538 0,000000;
O -0,576551 0,643009 0,000000.

4OBR

C -2,350834 -0,068116 -0,012180; H -3,113909 -0,761012 0,319767;

H -2,677350 0,846076 -0,495260; C -0,912745 -0,453312 0,009759;
 H -0,663719 -1,064091 -0,873574; H -0,704880 -1,108775 0,862187;
 C 0,035514 0,748109 0,044473; H -0,135991 1,365047 0,937447;
 H -0,148569 1,424515 -0,802824; C 1,502867 0,400674 0,016954;
 H 2,187740 1,276311 0,058844; O 1,950983 -0,717776 -0,045077.

Hydrocarboxyl (HOCO)

C -0,133889 -0,418914 0,000000; H 1,128681 0,994309 0,000000;
 O -1,158080 0,173387 0,000000; O 1,117411 0,016510 0,000000.

OHS-CHR

C 1,376829 -0,657248 -0,082366; H 1,276740 -1,144931 -1,060239;
 H 1,316805 -1,454052 0,665592; C 0,270453 0,389459 0,110743;
 H 0,380554 0,851960 1,097554; H 0,399036 1,192440 -0,621591;
 C -1,127374 -0,223912 -0,025540; H -1,253819 -1,034940 0,698759;
 H -1,238618 -0,685118 -1,012190; C -2,239999 0,803151 0,174444;
 H -2,158490 1,630668 -0,544920; H -2,172662 1,283471 1,161257;
 C -3,639087 0,249240 0,050646; H -4,449611 0,996267 0,196053;
 O -3,907648 -0,902660 -0,185504; C 2,761942 -0,087765 -0,032504;
 O 3,055487 1,106594 -0,287715; O 3,787595 -0,763098 0,254116.

OHS-5HR

C 1,411050 -0,346717 0,602747; H 1,399878 -1,288149 1,141317;
 C 0,222922 0,542178 0,623072; H 0,072593 0,905665 1,651940;
 H 0,421361 1,419161 0,001857; C -1,069254 -0,169470 0,166703;
 H -1,257681 -1,045079 0,794765; H -0,940782 -0,547746 -0,850929;
 C -2,281114 0,758719 0,212843; H -2,139013 1,637470 -0,432054;
 H -2,433496 1,172887 1,220384; C -3,584612 0,116280 -0,195994;
 H -4,462908 0,798232 -0,179332; O -3,716229 -1,037881 -0,520266;
 C 2,610880 -0,001887 -0,127540; H 4,344091 -0,637749 -0,522720;
 O 2,771223 1,009622 -0,789143; O 3,587097 -0,947904 -0,005118.

OHS-4HR

C -1,369746 -0,642513 -0,017175; H -1,342739 -1,320939 0,848761;
 H -1,378042 -1,323855 -0,884352; C -0,198036 0,274234 -0,043135;
 H -0,381749 1,337070 -0,143375; C 1,187660 -0,274298 -0,058018;
 H 1,370756 -0,841469 -0,985129; H 1,315668 -1,020294 0,739313;
 C 2,264408 0,801123 0,081693; H 2,140675 1,369663 1,014024;
 H 2,182874 1,551875 -0,717134; C 3,681238 0,285867 0,060687;
 H 4,462060 1,071025 0,163898; O 3,996648 -0,873061 -0,055531;
 C -2,707389 0,064560 -0,002301; H -4,552640 -0,316846 0,090657;
 O -2,889869 1,253035 -0,070707; O -3,727488 -0,824982 0,094091.

OHS-3HR

C 1,284054 -0,566690 0,000000; H 1,190878 -1,222771 -0,872124;
 H 1,190878 -1,222771 0,872124; C 0,195038 0,506209 0,000000;
 H 0,339748 1,167737 0,867593; H 0,339748 1,167737 -0,867593;
 C -1,183342 -0,061278 0,000000; H -1,348978 -1,131958 0,000000;
 C -2,372043 0,829860 0,000000; H -2,376284 1,517763 -0,865254;
 H -2,376284 1,517763 0,865254; C -3,713685 0,131719 0,000000;
 H -4,588080 0,817557 0,000000; O -3,874461 -1,062898 0,000000;
 C 2,683735 -0,001342 0,000000; H 4,485173 -0,562448 0,000000;
 O 2,982109 1,166814 0,000000; O 3,614933 -0,988851 0,000000.

OHS-2HR

C 1,291163 -0,552698 0,303271; H 1,150824 -1,478563 -0,264586;
H 1,412073 -0,864504 1,347326; C 0,096699 0,386521 0,140555;
H 0,285992 1,315000 0,686819; H -0,006871 0,665659 -0,911227;
C -1,212106 -0,263997 0,635483; H -1,089109 -0,528926 1,697038;
H -1,414304 -1,192305 0,095485; C -2,387552 0,636408 0,508678;
H -2,349100 1,621439 0,968336; C -3,578933 0,278793 -0,196359;
H -4,383640 1,036109 -0,213230; O -3,739927 -0,804900 -0,766732;
C 2,599064 0,063409 -0,135735; H 4,426209 -0,369656 -0,323282;
O 2,759204 1,192204 -0,526257; O 3,620463 -0,824162 -0,034266.

OHS-1HR

C 1,275960 -0,594253 0,000000; H 1,208442 -1,254950 -0,871676;
H 1,208442 -1,254950 0,871676; C 0,152717 0,442601 0,000000;
H 0,262953 1,092456 0,873901; H 0,262953 1,092456 -0,873901;
C -1,235055 -0,206778 0,000000; H -1,348411 -0,854327 0,875682;
H -1,348411 -0,854327 -0,875682; C -2,361619 0,836091 0,000000;
H -2,303931 1,499328 -0,870869; H -2,303931 1,499328 0,870869;
C -3,763381 0,258179 0,000000; O -4,096981 -0,875375 0,000000;
C 2,657950 0,016190 0,000000; H 4,476644 -0,488135 0,000000;
O 2,917725 1,193084 0,000000; O 3,619983 -0,941341 0,000000.

Formyloxy

C 0,000000 0,000000 0,433072; H 0,000000 0,000000 1,530996;
O 0,000000 -1,044319 -0,258043; O 0,000000 1,044319 -0,258043.

5OPOR

C 1,847599 -1,482190 0,000000; H 2,344699 -0,996677 0,865676;
H 2,344699 -0,996677 -0,865676; C 0,339745 -1,222002 0,000000;
H -0,094251 -1,712184 -0,878574; H -0,094251 -1,712184 0,878574;
C 0,000000 0,271753 0,000000; H 0,446344 0,759698 -0,873055;
H 0,446344 0,759698 0,873055; C -1,504450 0,535019 0,000000;
H -1,993586 0,073654 0,870186; H -1,993586 0,073654 -0,870186;
C -1,895495 1,992608 0,000000; H -2,991916 2,179299 0,000000;
O -1,121277 2,917745 0,000000; O 2,228916 -2,792671 0,000000.

ASE-CHR

C 1,225730 -0,466501 0,000000; H 1,208404 -1,101471 -0,888298;
H 1,208404 -1,101471 0,888298; C 0,083195 0,531768 0,000000;
H 0,178804 1,177661 0,879331; H 0,178804 1,177661 -0,879331;
C -1,281723 -0,166877 0,000000; H -1,371462 -0,820574 0,873577;
H -1,371462 -0,820574 -0,873577; C -2,443269 0,825058 0,000000;
H -2,400646 1,495233 -0,870640; H -2,400646 1,495233 0,870640;
C -3,813419 0,191186 0,000000; H -4,659382 0,912578 0,000000;
O -4,025006 -0,996204 0,000000; C 3,599629 -0,403745 0,000000;
O 4,705800 0,014763 0,000000; O 2,470217 0,296460 0,000000.

ASE-5HR

C -1,318227 0,030029 -0,012520; H -1,410646 1,065521 0,283907;
C -0,083721 -0,787185 0,070452; H -0,072861 -1,358459 1,015213;
H -0,097175 -1,543197 -0,726072; C 1,187538 0,067158 -0,025909;
H 1,184678 0,829576 0,758840; H 1,197853 0,611179 -0,974384;
C 2,459695 -0,768784 0,093286; H 2,511529 -1,538962 -0,689993;

H 2,486239 -1,330363 1,038588; C 3,745069 0,018946 0,017879;
 H 4,669859 -0,593566 0,098612; O 3,817363 1,215145 -0,117490;
 C -3,677245 -0,028318 -0,067739; H -4,483277 -0,754939 -0,220289;
 O -3,813219 1,144993 0,134909; O -2,487250 -0,682371 -0,147058.

ASE-4HR

C 1,333878 0,236866 0,172748; H 1,596463 0,806597 1,076790;
 H 1,295840 0,958320 -0,650559; C 0,064682 -0,514868 0,314180;
 H 0,117318 -1,507423 0,750638; C -1,250755 0,174274 0,182195;
 H -1,208290 0,929030 -0,611889; H -1,488735 0,746052 1,094324;
 C -2,406128 -0,791131 -0,094061; H -2,476550 -1,562017 0,686551;
 H -2,245361 -1,348923 -1,026661; C -3,762220 -0,137005 -0,189928;
 H -4,600027 -0,835316 -0,406346; O -3,973140 1,042506 -0,051016;
 C 3,640081 -0,206057 -0,181640; H 4,349772 -1,024664 -0,365141;
 O 3,936251 0,955017 -0,091846; O 2,404682 -0,714291 -0,078221.

ASE-3HR

C 1,254286 0,127329 0,002103; H 1,263353 0,669215 0,950058;
 H 1,270006 0,860378 -0,807746; C 0,058210 -0,805720 -0,106395;
 H 0,159340 -1,393873 -1,034221; H 0,099116 -1,541639 0,707994;
 C -1,239359 -0,070716 -0,088647; H -1,282672 0,981006 -0,347109;
 C -2,521220 -0,788533 0,131272; H -2,531619 -1,333958 1,091183;
 H -2,683926 -1,589257 -0,614736; C -3,764865 0,072884 0,102952;
 H -4,709895 -0,478865 0,295439; O -3,781216 1,258731 -0,110323;
 C 3,623399 -0,045613 0,001871; H 4,440007 -0,776723 -0,075890;
 O 3,769870 1,138524 0,140947; O 2,450544 -0,689015 -0,083614.

ASE-2HR

C -1,238139 0,093909 0,228692; H -1,202128 1,150009 -0,049349;
 H -1,475664 0,033762 1,293940; C 0,056887 -0,625527 -0,106971;
 H -0,042206 -1,684359 0,152235; H 0,229986 -0,572100 -1,185384;
 C 1,253927 -0,001875 0,643832; H 1,051720 -0,048514 1,724312;
 H 1,368097 1,051963 0,379323; C 2,531185 -0,711907 0,371357;
 H 2,603273 -1,773210 0,597768; C 3,681235 -0,070379 -0,186001;
 H 4,572267 -0,706536 -0,335874; O 3,716226 1,124361 -0,496128;
 C -3,535688 -0,059800 -0,350613; H -4,237115 -0,630529 -0,974566;
 O -3,837736 0,854565 0,367285; O -2,299073 -0,549802 -0,521680.

ASE-1HR

C -1,245921 0,165625 0,000000; H -1,285749 0,808048 -0,883171;
 H -1,285749 0,808048 0,883171; C -0,016096 -0,726182 0,000000;
 H -0,050557 -1,378669 0,878841; H -0,050557 -1,378669 -0,878841;
 C 1,281046 0,091582 0,000000; H 1,313580 0,746801 0,876889;
 H 1,313580 0,746801 -0,876889; C 2,526045 -0,807012 0,000000;
 H 2,549406 -1,470845 -0,871295; H 2,549406 -1,470845 0,871295;
 C 3,846753 -0,061551 0,000000; O 4,037638 1,104152 0,000000;
 C -3,607591 -0,090852 0,000000; H -4,397898 -0,854200 0,000000;
 O -3,795435 1,095645 0,000000; O -2,412327 -0,698039 0,000000.

3OPRO2

C 0,385142 -0,611793 0,118348; H 0,096660 -1,373510 0,842183;
 C -0,423435 0,665773 0,271142; H -0,051114 1,435317 -0,416117;
 H -0,312568 1,083967 1,279962; C -1,895874 0,471123 0,007492;

H -2,512165 1,388966 0,107703; O -2,403484 -0,581963 -0,290058;
 H 0,321386 -1,021050 -0,889656; O 1,792867 -0,359892 0,410125;
 O 2,368467 0,358817 -0,533314.

3HP1OPR

C -0,515739 -0,397628 0,005113; H -0,569396 -1,072052 -0,855098;
 C 0,739357 0,462933 -0,058397; H 0,810198 1,145730 0,795219;
 H 0,734545 1,067815 -0,972889; C 2,005176 -0,375569 -0,117564;
 H -3,321223 0,157955 0,662564; O 3,110081 -0,037228 0,117176;
 H -0,548440 -0,992130 0,924667; O -1,603282 0,518691 -0,025731;
 O -2,816605 -0,287179 -0,032617.

2HPER

C 0,535882 0,503666 0,023623; H 0,353301 1,026970 0,975522;
 C 1,857622 -0,162742 0,014337; H 2,680222 0,242949 -0,558177;
 H 2,016635 -1,048282 0,615877; H -2,229011 -0,181555 -0,653907;
 H 0,433173 1,232191 -0,789031; O -0,455014 -0,526351 -0,108783;
 O -1,746904 0,111623 0,131527.

TS6.2

C 0,120134 -0,781354 0,844033; C 0,185568 0,622304 0,943172;
 C -0,863227 1,504212 0,321464; C -1,634253 0,771052 -0,772076;
 C -2,164054 -0,549836 -0,219926; C -0,999654 -1,484716 0,115156;
 O 1,596586 1,041810 -0,333898; O 2,313502 -0,058791 -0,239646;
 O 1,543443 -1,078555 -0,513479; H 0,657953 -1,358190 1,592653;
 H 0,742230 1,039859 1,779549; H -0,386506 2,410542 -0,069332;
 H -1,559009 1,826401 1,108447; H -0,967692 0,575334 -1,620136;
 H -2,454726 1,399895 -1,132672; H -2,831962 -1,037561 -0,937292;
 H -2,751449 -0,347407 0,684634; H -0,599289 -1,903247 -0,818471;
 H -1,344886 -2,331312 0,717867.

TS6.3a

C -0,588843 0,567727 0,762743; C 0,193757 1,451673 -0,183601;
 O -1,919759 0,436625 0,550822; O -2,175639 0,176495 -0,720377;
 O -0,737688 -1,381671 -0,742142; C 1,708413 1,231551 -0,109592;
 C 2,071943 -0,214579 -0,456477; C 1,367182 -1,193140 0,477498;
 C -0,182193 -1,181167 0,395337; H -0,428870 0,719698 1,830440;
 H -0,055828 2,487401 0,080506; H -0,164514 1,270373 -1,196044;
 H 2,079750 1,476549 0,893857; H 2,197228 1,925104 -0,799269;
 H 1,790925 -0,431761 -1,491322; H 3,154146 -0,357908 -0,380455;
 H 1,648868 -0,999239 1,519427; H 1,660772 -2,223932 0,256969;
 H -0,639348 -1,690273 1,264011.

TS6.4a

H 1,232301 2,533858 -0,448950; C 0,807187 1,523701 -0,456989;
 C -0,484147 1,621492 0,370724; C 1,876039 0,557223 0,080944;
 H 0,567619 1,286283 -1,493584; C -1,506075 0,538270 0,447472;
 H -0,247325 1,875507 1,409175; H -1,074703 2,476664 -0,004324;
 C 1,646365 -0,920093 -0,247540; H 1,964675 0,679723 1,165695;
 H 2,842204 0,850188 -0,341979; H -2,281932 0,653406 1,202890;
 C 0,364725 -1,486992 0,309903; H 2,462760 -1,521803 0,178363;
 H 1,666951 -1,096715 -1,326990; H 0,116731 -2,512806 0,001915;

O -0,210140 -0,996025 1,300076; O -1,871914 -0,298543 -0,439448;
 O -0,852176 -0,733672 -1,281790.

TS6.5a

C 1,387530 -0,206708 0,368750; H 1,462480 0,314395 1,329803;
 H 1,850624 0,962963 -0,115917; C 0,089662 -0,969441 0,163154;
 H 0,143542 -1,551397 -0,763889; H -0,058148 -1,692017 0,976548;
 C -1,124464 -0,031547 0,099705; H -0,992737 0,688041 -0,713521;
 H -1,181795 0,562285 1,017281; C -2,438115 -0,785571 -0,094439;
 H -2,602496 -1,522326 0,705719; H -2,430321 -1,378009 -1,020996;
 C -3,670355 0,085526 -0,142512; H -4,623307 -0,467168 -0,296045;
 O -3,675116 1,285851 -0,027443; C 2,600449 -0,756268 -0,074440;
 H 2,792095 -1,755179 -0,458565; O 3,585115 0,063847 -0,290755;
 O 3,161477 1,378109 -0,004517.

TS6.6a

C 1,151412 -0,528846 -0,525398; H 1,178619 -0,186203 -1,556887;
 H 5,051844 1,041076 0,266512; C -0,128746 -1,056804 0,023145;
 H -0,382472 -1,990111 -0,501108; H -0,003926 -1,317908 1,079701;
 C -1,297668 -0,064777 -0,151716; H -1,417255 0,184143 -1,210058;
 H -1,063039 0,875028 0,354916; C -2,612233 -0,622599 0,389936;
 H -2,542323 -0,852420 1,462637; H -2,870090 -1,579879 -0,086233;
 C -3,803812 0,288325 0,210341; H -4,757205 -0,108859 0,622178;
 O -3,774773 1,365168 -0,330876; C 2,346116 -0,506670 0,171980;
 H 2,366920 -0,770249 1,236490; O 3,445017 -0,236452 -0,414983;
 O 4,143320 1,327985 0,448626.

TS6.8a

C 2,175708 0,491532 0,515940; H 2,454306 0,460662 1,564582;
 C 1,094283 1,190543 0,084318; H 0,566298 1,869787 0,740905;
 H 0,895832 1,288431 -0,978057; C -0,880291 -0,211817 0,243744;
 H -0,810546 -0,380044 1,311366; H -0,505889 -1,014616 -0,379289;
 C -1,989774 0,637499 -0,273441; H -1,837415 0,921610 -1,324013;
 H -2,073093 1,586577 0,276055; C -3,380783 0,007908 -0,210038;
 H -4,184542 0,662671 -0,613776; O -3,635734 -1,082991 0,226244;
 C 2,999970 -0,282787 -0,406308; H 2,680493 -0,237281 -1,470767;
 O 3,973218 -0,936393 -0,082782.

TS6.9a

C 1,822228 -0,804165 -0,358654; C 0,443153 -1,499924 -0,182545;
 C -0,552469 -0,521633 0,412081; C 0,507540 1,137644 0,358669;
 C 1,831824 0,404045 0,580298; H 2,650557 -1,488873 -0,166457;
 H 1,914690 -0,449874 -1,387190; H 0,532646 -2,353860 0,495683;
 H 0,083162 -1,885838 -1,139984; H -0,692759 -0,565237 1,490762;
 H 0,042280 1,616798 1,238109; H 2,657027 1,088457 0,362248;
 H 1,914218 0,099248 1,629031; C -1,812209 -0,212318 -0,304825;
 H -1,743528 -0,197324 -1,409847; O -2,858141 0,008735 0,263624;
 O 0,258304 1,630591 -0,781436.

TS6.10a

C -0,987593 -0,309811 -0,379120; H -1,094448 -0,199361 -1,459417;
 C -0,221805 -1,538046 0,084633; H -0,321797 -1,642133 1,172645;
 H -0,658830 -2,443701 -0,351474; C 1,274139 -1,483350 -0,286843;

H 1,379521 -1,437657 -1,376415; H 1,766737 -2,404602 0,034292;
 C 2,001482 -0,283761 0,344248; H 3,047178 -0,204720 0,030269;
 H 1,990910 -0,374541 1,439047; C 1,286164 1,011211 0,034663;
 H -0,041738 0,655257 -0,128298; O 1,716023 2,105479 -0,115706;
 C -2,174923 0,118770 0,360751; H -2,194271 -0,178998 1,432988;
 O -3,083279 0,787069 -0,102247.

TS6.11a

C -1,643803 -0,656219 -0,000062; H -1,849039 -1,200853 -0,916988;
 C -0,564019 0,377031 -0,000008; H -0,673045 1,023064 -0,878562;
 H -0,673092 1,023021 0,878571; C 0,851994 -0,241573 0,000014;
 H 0,975349 -0,888538 -0,873358; H 0,975300 -0,888587 0,873357;
 C 1,948500 0,822458 0,000075; H 1,862649 1,489375 0,870430;
 H 1,862699 1,489424 -0,870247; C 3,358527 0,284190 0,000100;
 H 4,152048 1,063909 0,000143; O 3,655845 -0,884795 0,000079;
 C -3,588806 0,490817 -0,000094; H -1,849091 -1,200893 0,916829;
 O -4,525612 -0,161473 -0,000120.

TS6.12a

C 3,198682 -0,428801 -0,000003; H 3,576349 -0,853402 -0,923300;
 C 2,236257 0,529494 0,000004; H 1,971613 1,039961 0,919120;
 H 1,971611 1,039973 -0,919104; C 0,140706 -0,444085 0,000001;
 H 0,236148 -1,021904 0,911733; H 0,236151 -1,021906 -0,911729;
 C -0,821481 0,698174 -0,000001; H -0,681328 1,353499 -0,872461;
 H -0,681329 1,353502 0,872456; C -2,299123 0,326763 -0,000001;
 H -2,981824 1,206711 -0,000004; O -2,744249 -0,791536 0,000001;
 H 3,576351 -0,853414 0,923286.

TS6.13a

C -1,704315 -0,553899 0,000257; H -1,927695 -1,075682 -0,922901;
 H -1,927291 -1,075223 0,923773; C -1,079203 0,654704 -0,000183;
 H -0,989805 1,228723 0,917037; H -0,990109 1,228232 -0,917728;
 C 1,163542 0,419591 -0,000013; H 1,658443 1,428929 0,001717;
 O 1,737038 -0,607169 -0,000283.

TS6.14a

C 1,648666 -1,780744 -0,259206; C 1,929644 -0,661823 0,765400;
 C 0,814626 0,399316 0,554530; C -0,342970 -0,408921 -0,159457;
 C 0,118705 -1,892358 -0,292308; H 2,019916 -1,490423 -1,247351;
 H 2,137080 -2,719184 0,011641; H 2,931394 -0,237237 0,660948;
 H 1,855442 -1,057038 1,782433; C 1,277673 1,529173 -0,344200;
 H -1,223360 -0,423906 0,671032; H -0,235196 -2,488223 0,554583;
 H -0,285455 -2,322978 -1,208403; H 0,491350 0,846159 1,495219;
 H 1,551193 1,231814 -1,378845; O 1,382467 2,674362 0,012811;
 O -0,953450 0,154050 -1,150152; O -2,677467 -0,061809 0,919810;
 O -2,991602 0,427541 -0,148696.

TS6.15a

C 1,866711 -1,043563 0,102022; C 0,402508 -1,493511 -0,100431;
 C -0,455860 -0,297841 0,376018; C 0,463861 0,941148 0,119069;
 C 1,856520 0,434511 -0,293574; H 2,149487 -1,152956 1,153927;
 H 2,564993 -1,639325 -0,488186; H 0,156851 -2,412940 0,432156;
 H 0,222898 -1,676432 -1,166855; H -0,694114 -0,380235 1,438265;

H 0,920769 1,162021 1,827562; H 1,905204 0,550314 -1,384157;
 H 2,655580 1,041793 0,131482; C -1,763680 -0,166367 -0,376155;
 H -1,657716 0,046928 -1,461972; O -2,851687 -0,300599 0,120562;
 O 0,046147 2,077422 -0,051052.

TS6.16a

C 1,726707 -1,229725 -0,000562; C 0,300031 -1,171803 -0,584843;
 C -0,487982 -0,217122 0,334172; C 0,309195 1,099427 0,414133;
 C 2,176439 0,168721 0,316112; H 1,719951 -1,841128 0,906222;
 H 2,411073 -1,702786 -0,713814; H -0,159076 -2,161827 -0,632928;
 H 0,326469 -0,758179 -1,597608; H -0,581492 -0,656857 1,332129;
 H 0,453071 1,512103 1,429161; H 2,605934 0,761868 -0,483032;
 H 2,573881 0,390599 1,301657; C -1,885108 0,036425 -0,199408;
 H -1,929856 0,662384 -1,112496; O -2,885541 -0,410997 0,304781;
 O 0,353585 1,870783 -0,568145.

TS6.17a

C 1,906610 -0,842741 -0,167540; C 0,556723 -1,502196 0,213604;
 C -0,322414 -0,324783 0,692649; C 0,462019 1,011189 0,414448;
 C 1,530807 0,579682 -0,606211; H 2,560886 -0,802966 0,709971;
 H 2,436415 -1,405650 -0,938520; H 0,664766 -2,275082 0,975538;
 H 0,104527 -1,977865 -0,660793; H -0,620162 -0,408828 1,743470;
 H 0,939687 1,342516 1,349836; H 1,072871 0,569816 -1,602202;
 H 2,378637 1,266682 -0,639576; C -1,609739 -0,071011 -0,083247;
 H -1,503875 1,154605 -0,271886; O -2,460221 -0,811681 -0,443876;
 O -0,437002 1,991172 0,012869.

TS6.18a

C 2,146364 -0,447383 -0,061537; C 0,923823 -1,395703 -0,146720;
 C -0,203906 -0,602811 0,534450; C 0,206396 0,894485 0,496116;
 C 1,559608 0,966665 -0,234023; H 2,615933 -0,541156 0,923606;
 H 2,910032 -0,683881 -0,805966; H 1,107211 -2,362964 0,323618;
 H 0,679098 -1,588736 -1,196624; H -0,490347 -0,983520 1,513919;
 H 0,244446 1,330246 1,506118; H 1,369456 1,182876 -1,289838;
 H 2,212506 1,752129 0,151590; C -1,472762 -0,241629 -0,288293;
 H -1,221930 -0,112535 -1,376809; O -2,626880 -0,553041 -0,026876;
 O -0,921062 1,423766 -0,166821.

TS6.3b

C 1,999443 0,820082 -0,161703; C 1,955261 -0,695118 -0,393380;
 C 1,000561 -1,398229 0,584194; C -0,407512 -0,859507 0,556626;
 C -0,455464 0,987131 0,589215; C 0,632738 1,484946 -0,366084;
 H 0,965573 -2,476571 0,390579; H 1,643149 -0,900758 -1,422563;
 H 2,953818 -1,125712 -0,275515; H 2,364966 1,024268 0,853770;
 H 2,726251 1,273402 -0,842075; H -1,055779 -1,058078 1,407715;
 H -0,184468 1,035031 1,662933; H 0,275455 1,331876 -1,388505;
 H 0,714317 2,568031 -0,221618; H 1,365640 -1,280955 1,609732;
 O -1,680540 1,248896 0,322141; O -1,047273 -1,009795 -0,617652;
 O -2,287072 -0,542397 -0,532947.

TS6.4b

H -2,978777 -0,097924 -0,254285; C -1,895628 -0,118923 -0,410368;
 C -1,335014 -1,290109 0,426998; C -1,343660 1,289320 -0,087716;

H -1,742373 -0,335224 -1,471157; C 0,150101 -1,369459 0,326147;
 H -1,582121 -1,182543 1,486204; H -1,777964 -2,239226 0,096005;
 C 0,119741 1,626146 -0,461357; H -1,486845 1,494675 0,977864;
 H -1,978524 2,001448 -0,624867; H 0,807051 -1,852297 1,040001;
 C 1,163120 1,023123 0,466077; H 0,251446 2,714047 -0,386630;
 H 0,350824 1,368304 -1,497773; H 2,163773 1,469914 0,479662;
 O 0,792814 0,300544 1,410563; O 0,618352 -1,039370 -0,820298;
 O 1,941529 -0,548894 -0,765729.

TS6.5b

C -1,223145 -1,033660 0,161419; H -0,977642 -1,764023 0,937629;
 H -1,140509 -1,502657 -0,824177; C -0,229797 0,162777 0,236617;
 H -0,508963 0,893684 -0,527127; H -0,340641 0,662968 1,203953;
 C 1,217670 -0,298349 0,042240; H 1,320804 -0,810858 -0,919238;
 H 1,484232 -1,035278 0,806294; C 2,207145 0,864344 0,099841;
 H 2,136480 1,407473 1,053222; H 1,988135 1,618989 -0,668796;
 C 3,653649 0,465669 -0,071260; H 4,375186 1,310712 -0,040412;
 O 4,044238 -0,664302 -0,229857; C -2,606985 -0,549088 0,343751;
 H -3,083770 -0,503149 1,320929; O -3,292766 -0,179580 -0,669231;
 O -3,672039 1,100380 -0,003152.

TS6.6b

C 1,373719 -0,751958 -0,082225; H 1,274796 -1,392120 -0,969764;
 H 1,193327 -1,399925 0,788361; C 0,367528 0,402216 -0,115749;
 H 0,549044 1,054752 0,747467; H 0,546640 1,017352 -1,007345;
 C 2,840835 -0,308124 0,025838; H 3,512488 -1,183669 0,074659;
 O 3,130583 0,620564 1,024183; O 3,187791 0,582533 -0,976714;
 C -1,082949 -0,094836 -0,107354; H -1,262370 -0,751006 -0,969031;
 H -1,263241 -0,715653 0,780240; C -2,100357 1,046604 -0,129841;
 H -1,961960 1,693816 -1,011512; H -1,968168 1,720185 0,732583;
 C -3,541832 0,589217 -0,129006; H -4,293363 1,412073 -0,146328;
 O -3,897939 -0,568839 -0,111780.

TS6.7b

C 1,545556 1,667596 2,262301; H 2,320566 2,301525 2,697995;
 H 1,608632 0,672833 2,707902; C 1,720920 1,579882 0,736335;
 H 0,913413 0,968278 0,318703; H 1,619432 2,581983 0,305241;
 C 0,163764 2,271523 2,611483; H 0,052233 2,398199 3,778320;
 O -0,869655 1,473178 2,514947; O 0,061688 3,593986 2,551325;
 C 3,079640 0,983178 0,353336; H 3,887152 1,591778 0,772952;
 H 3,189390 -0,011118 0,797932; C 3,267431 0,877273 -1,160024;
 H 3,163181 1,857278 -1,647878; H 2,488858 0,251513 -1,620038;
 C 4,599620 0,312568 -1,592923; H 4,730038 0,222200 -2,693893;
 O 5,483540 -0,026054 -0,845715.

TS6.8b

C 0,847795 0,769998 -0,004304; H 0,911626 1,377027 -0,905799;
 H 0,912231 1,387019 0,890304; C 1,814811 -0,398805 0,002137;
 H 1,642806 -1,019048 0,885424; H 1,644116 -1,027946 -0,875074;
 C -0,792298 0,264134 -0,001028; H -1,231685 1,290127 -0,006630;
 O -0,938945 -0,326352 1,159700; O -0,939047 -0,339569 -1,154862;
 C 3,260581 0,127447 0,000641; H 3,431869 0,759941 -0,876554;
 H 3,430834 0,767563 0,872456; C 4,284669 -1,007353 0,006016;

H 4,156551 -1,669565 -0,862264; H 4,155566 -1,662688 0,879387;
 C 5,724299 -0,549824 0,005050; H 6,472776 -1,372357 0,009596;
 O 6,083147 0,601250 -0,000094.

TS6.13b

C 1,283723 -0,433963 0,000000; H 1,244859 -1,060371 -0,888571;
 H 1,244859 -1,060371 0,888571; C 0,095218 0,574603 0,000000;
 H 0,154718 1,229239 0,876161; H 0,154718 1,229239 -0,876161;
 C -1,256950 -0,156827 0,000000; H -1,321706 -0,811603 0,874160;
 H -1,321706 -0,811603 -0,874160; C -2,440543 0,809875 0,000000;
 H -2,414033 1,482069 -0,868140; H -2,414033 1,482069 0,868140;
 C -3,796662 0,144604 0,000000; H -4,658196 0,847442 0,000000;
 O -3,981715 -1,046859 0,000000; C 3,183742 -0,125487 0,000000;
 H 2,050863 0,739111 0,000000; O 3,829627 -1,107150 0,000000;
 O 3,260744 1,136359 0,000000.

TS6.14b

C 0,455584 1,796796 0,163284; H 0,767007 1,852915 1,200596;
 H 0,815590 2,600437 -0,464168; C -0,679675 1,069963 -0,203452;
 H -1,179039 1,367762 -1,123242; H -0,022229 -0,112982 -0,714761;
 C -1,589552 0,485570 0,862534; H -2,150412 1,270735 1,396945;
 H -1,021606 -0,028174 1,649832; C -2,638409 -0,476367 0,356890;
 C 1,797139 -0,563477 -0,200166; O 0,757059 -0,979060 -0,842128;
 C 2,355511 0,670612 -0,438947; H 3,168792 1,023010 0,181616;
 H 2,272217 1,068470 -1,438073; O 2,184622 -1,277901 0,891291;
 H 1,609240 -2,052894 0,940185; H -3,262080 -0,936366 1,155010;
 O -2,841814 -0,736975 -0,802263.

TS6.15b

C 1,325725 -1,344642 0,825574; H 2,152477 -1,995626 0,585237;
 H 1,256030 -1,026708 1,861384; C 0,095569 -1,424371 0,024823;
 H 0,348731 -1,559524 -1,027866; H -0,339508 -2,390893 0,360411;
 C -0,935954 -0,312162 0,240845; H -0,501248 0,644635 -0,059084;
 H -1,175951 -0,220599 1,304231; C -2,219045 -0,553407 -0,552778;
 H -2,659043 -1,535820 -0,325738; H -2,025763 -0,571859 -1,633847;
 C -3,302374 0,470851 -0,303971; H -4,216824 0,339996 -0,921203;
 O -3,226627 1,368286 0,496887; C 2,560971 0,681558 -0,023819;
 H 1,783658 0,488828 0,845250; O 3,081601 1,773350 0,015443;
 O 2,673538 -0,301559 -0,793932.

TS6.16b

C -1,512334 1,552861 0,051861; H -1,435701 1,858801 -0,984237;
 H -2,333363 1,987849 0,605028; C -0,452936 0,918391 0,715443;
 H -0,420207 1,099256 1,792807; H -1,024984 -0,234609 0,727138;
 C 0,898826 0,748764 0,026449; H 1,474251 1,678667 0,077579;
 H 0,746749 0,549629 -1,038857; C 1,728779 -0,383768 0,632649;
 H 1,199106 -1,344561 0,572811; H 1,899524 -0,225676 1,707570;
 C 3,082589 -0,577151 -0,002182; H 3,690335 -1,397031 0,438931;
 O 3,517493 0,077227 -0,918248; C -2,504798 -1,044305 -0,430687;
 H -2,913912 -1,838877 -1,081658; O -1,703470 -1,394612 0,487171;
 O -2,854343 0,139609 -0,666212.

TS6.37b

C -0,677254 -0,438283 0,009470; H -0,676483 -1,062083 0,911110;
 H -0,691005 -1,141979 -0,830449; C 0,554851 0,463781 -0,040613;
 H 0,764651 0,903732 -1,019686; H 1,023638 0,985486 0,799194;
 C 2,557077 -0,686602 0,021105; H 2,217216 -1,216113 -0,879559;
 H 2,140231 -1,061411 0,973763; C 3,670556 0,090843 0,002606;
 H 4,171741 0,366173 0,923385; H 4,150482 0,352108 -0,932533;
 C -1,984383 0,317736 -0,010737; H -3,846952 0,014308 -0,015830;
 O -2,118789 1,515241 -0,026080; O -3,045871 -0,530924 -0,006473.

TS6.38b

C -0,014456 -0,820045 0,018891; H 0,183904 -1,492430 0,860045;
 H 0,374920 -1,140589 -0,954128; C 1,626026 0,701253 0,593844;
 H 1,236216 0,859156 -0,424796; H 1,050086 1,050017 1,458210;
 C 2,789558 0,015427 0,736794; H 3,175546 -0,213194 1,722287;
 H 3,424617 -0,197139 -0,115668; C -1,375279 -0,166484 -0,002523;
 H -3,208967 -0,611285 0,011211; O -1,599756 1,017067 -0,043539;
 O -2,368144 -1,092771 0,029382.

TS6.39b

C 0,638870 -0,757777 0,287619; H 0,396035 -1,783287 0,569249;
 H 0,854332 -0,175643 1,185057; C -0,480894 -0,127225 -0,529472;
 H -0,542635 0,960552 -0,621408; H -1,020409 -0,695570 -1,294551;
 C -2,492124 -0,025687 0,602228; H -1,932956 0,624812 1,286732;
 H -2,436527 -1,110133 0,808626; C -3,529419 0,476507 -0,116395;
 H -4,090365 -0,154469 -0,796112; H -3,597711 1,536509 -0,326732;
 C 2,705586 0,158290 -0,481249; H 3,571678 -0,081761 -1,113402;
 O 2,561919 1,188529 0,120950; O 1,858330 -0,880331 -0,494163.

TS6.40b

C -0,133153 -0,668015 0,801030; H -0,931230 -1,379500 1,009082;
 H -0,110627 0,277588 1,342954; C -1,606208 0,187330 -0,760281;
 H -0,773061 0,897648 -0,744545; H -1,473189 -0,802181 -1,208330;
 C -2,807579 0,537951 -0,232672; H -2,931885 1,484729 0,278763;
 H -3,631521 -0,164520 -0,248234; C 2,087540 -0,179453 0,073470;
 H 2,967267 -0,651763 -0,385091; O 2,021997 0,975190 0,400688;
 O 1,121083 -1,099251 0,207220.

TS6.2c

C 1,066398 0,922924 0,283473; H 1,677567 1,760018 -0,058302;
 C -0,407946 1,121149 -0,093019; H -0,484407 1,477537 -1,126126;
 H -0,915121 1,840452 0,556865; C -1,167000 -0,198197 -0,048610;
 H -0,237969 -1,120143 -0,021559; O -2,334716 -0,388970 0,019752;
 H 1,195192 0,789655 1,361345; O 1,576513 -0,222775 -0,398983;
 O 0,985206 -1,366103 0,183821.

TS6.3c

C -0,585931 -0,260903 0,024474; H -0,546967 -0,930178 -0,840368;
 C 0,533207 0,725450 0,002482; H 0,773819 1,263269 0,912918;
 H 0,753553 1,235793 -0,928675; C 2,350362 -0,590693 0,004555;
 H -3,446884 -0,107859 0,642154; O 3,350747 -0,045507 -0,000768;
 H -0,579422 -0,860736 0,940246; O -1,794822 0,513412 -0,035483;
 O -2,898416 -0,448331 -0,078166.

TS6.4c

C 0,933273 -0,552189 0,359505; H 1,135280 -1,534428 -0,051219;
 C 1,631106 0,539443 -0,115285; H 1,569271 1,503388 0,376372;
 H 2,181927 0,490900 -1,046907; H -1,715215 1,134571 -0,300828;
 H 0,534632 -0,543106 1,366467; O -0,763466 -0,468457 -0,482213;
 O -1,623055 0,346601 0,256062.

TS(HCO → H + CO)

C 0,127740 0,538691 0,000000; H -1,788363 1,499435 0,000000;
 O 0,127740 -0,591447 0,000000.

TS(Vinyloxy → Acetyl)

C 1,177876 0,144462 -0,017165; C -0,148107 -0,284304 -0,107736;
 O -1,266822 0,140043 0,008532; H 0,559531 -0,925084 0,767240;
 H 1,441729 1,160162 0,290390; H 1,954702 -0,516367 -0,376484.

TS(Vinyloxy → H + Keten)

C -1,206107 -0,126031 -0,028921; H -1,631391 -0,928661 0,561515;
 C 0,115878 0,023087 -0,016815; H -0,160298 1,836201 0,433463;
 O 1,272013 -0,107663 -0,021672; H -1,843040 0,571431 -0,547179.

8.3.2 Harmonische Schwingungswellenzahlen und Rotationskonstanten

Die (unskalierten) Schwingungswellenzahlen und Rotationskonstanten (beide in cm^{-1}) wurden auf B3LYP/6-311+G(d,p)-Niveau bestimmt. Ausnahmen stellen die Spezies **cHex-O₃** und **TS6.2** dar, welche mit MP4/cc-pVDZ berechnet wurden. Alle Rechnungen erfolgten mit dem Programmpaket GAUSSIAN 09 [195].

cHex

$\tilde{\nu}$: 171, 283, 399, 451, 497, 655, 733, 828, 849, 907, 931, 940, 992, 1026, 1067, 1099, 1104, 1164, 1165, 1255, 1275, 1299, 1352, 1395, 1397, 1400, 1432, 1475, 1482, 1489, 1502, 1741, 3042, 3042, 3056, 3056, 3092, 3093, 3111, 3116, 3176, 3201. A: 0,1566; B: 0,1498; C: 0,0846.

O₃

$\tilde{\nu}$: 759, 1281, 1351. A: 3,6834; B: 0,4559; C: 0,4057.

cHex-O₃

$\tilde{\nu}$: 40, 51, 74, 81, 89, 120, 197, 296, 406, 456, 498, 653, 728, 761, 826, 849, 909, 932, 943, 978, 1037, 1068, 1100, 1105, 1168, 1169, 1258, 1277, 1280, 1303, 1329, 1355, 1395, 1398, 1404, 1432, 1469, 1486, 1493, 1508, 1734, 3047, 3055, 3059, 3074, 3107, 3111, 3128, 3131, 3171, 3197. A: 0,0758; B: 0,0363; C: 0,0329.

POZ

$\tilde{\nu}$: 79, 151, 253, 300, 346, 368, 418, 475, 611, 681, 730, 758, 792, 818, 882, 899, 925, 947, 990, 1021, 1061, 1077, 1096, 1120, 1161, 1201, 1222, 1282, 1287, 1314, 1351, 1367, 1385, 1400, 1403, 1416, 1423, 1474, 1484, 1488, 1502, 3053, 3070, 3073, 3082, 3083, 3092, 3122, 3125, 3136, 3141. A: 0,0980; B: 0,0505; C: 0,0388.

syn-CI

\bar{v} : 42, 57, 73, 110, 128, 178, 181, 229, 377, 400, 457, 671, 692, 702, 713, 768, 848, 880, 894, 962, 1039, 1045, 1067, 1109, 1119, 1171, 1246, 1251, 1310, 1317, 1336, 1360, 1388, 1410, 1415, 1431, 1452, 1491, 1508, 1554, 1804, 2875, 2994, 2995, 3001, 3007, 3016, 3038, 3039, 3077, 3163. *A*: 0,1910; *B*: 0,0153; *C*: 0,0143.

SOZ

\bar{v} : 152, 208, 274, 292, 358, 381, 424, 594, 618, 719, 769, 808, 818, 835, 858, 878, 914, 925, 977, 988, 1024, 1075, 1094, 1129, 1137, 1182, 1228, 1263, 1289, 1309, 1349, 1360, 1373, 1383, 1396, 1401, 1409, 1473, 1476, 1494, 1497, 3017, 3024, 3030, 3033, 3048, 3056, 3059, 3072, 3085, 3087. *A*: 0,0800; *B*: 0,0657; *C*: 0,0495.

VHP

\bar{v} : 41, 61, 67, 100, 104, 169, 172, 217, 251, 306, 385, 430, 668, 670, 705, 769, 823, 873, 896, 924, 936, 1026, 1033, 1080, 1109, 1140, 1192, 1259, 1285, 1305, 1320, 1337, 1361, 1393, 1406, 1414, 1448, 1483, 1500, 1723, 1803, 2863, 2988, 2992, 3010, 3029, 3041, 3079, 3171, 3185, 3787. *A*: 0,1585; *B*: 0,0157; *C*: 0,0149.

VTR-OH

\bar{v} : 19, 29, 55, 72, 87, 129, 161, 176, 186, 268, 326, 373, 473, 572, 585, 673, 697, 756, 777, 891, 907, 965, 1015, 1022, 1071, 1144, 1182, 1208, 1252, 1280, 1327, 1330, 1381, 1392, 1413, 1444, 1452, 1478, 1500, 1558, 1804, 2881, 2953, 2972, 2999, 3020, 3043, 3051, 3089, 3159, 3519. *A*: 0,1746; *B*: 0,0118; *C*: 0,0115.

VTR

\bar{v} : 40, 65, 86, 126, 172, 183, 266, 314, 371, 576, 670, 696, 749, 770, 890, 903, 957, 1016, 1020, 1071, 1142, 1173, 1198, 1250, 1279, 1324, 1327, 1378, 1391, 1413, 1443, 1449, 1476, 1499, 1553, 1804, 2875, 2914, 2969, 2996, 3017, 3038, 3048, 3086, 3156. *A*: 0,2444; *B*: 0,0208; *C*: 0,0198.

OH

\bar{v} : 3709. *B*: 18,6715.

3OPR

\bar{v} : 141, 168, 271, 480, 663, 684, 857, 998, 1003, 1115, 1199, 1358, 1407, 1416, 1450, 1805, 2881, 2946, 2947, 3157, 3268. *A*: 0,6171; *B*: 0,2020; *C*: 0,1565.

ACR

\bar{v} : 168, 322, 572, 611, 921, 999, 1026, 1034, 1171, 1298, 1387, 1454, 1674, 1770, 2882, 3131, 3171, 3223. *A*: 1,6052; *B*: 0,1550; *C*: 0,1414.

2FCPR

\bar{v} : 47, 76, 129, 218, 301, 329, 434, 471, 630, 712, 763, 803, 843, 891, 899, 942, 983, 1025, 1047, 1077, 1116, 1140, 1202, 1220, 1250, 1281, 1290, 1297, 1324, 1354, 1368, 1404, 1480, 1490, 1512, 1794, 2891, 2979, 3046, 3047, 3054, 3065, 3087, 3102, 3119. *A*: 0,1194; *B*: 0,0521; *C*: 0,0423.

AR

\bar{v} : 40, 51, 94, 110, 128, 181, 219, 317, 390, 505, 670, 703, 733, 805, 870, 903, 955, 1030, 1054, 1069, 1097, 1167, 1239, 1262, 1307, 1323, 1332, 1377, 1405, 1414, 1444, 1451, 1490, 1507, 1803, 1919, 2873, 2996, 3002, 3016, 3019, 3036, 3041, 3056, 3077. *A*: 0,3277; *B*: 0,0197; *C*: 0,0190.

5OPR

\bar{v} : 71, 94, 115, 140, 179, 292, 400, 488, 668, 688, 749, 879, 899, 931, 1041, 1069, 1084, 1131, 1180,

1273, 1287, 1323, 1364, 1400, 1415, 1449, 1461, 1465, 1498, 1802, 2865, 2911, 2991, 2995, 3010, 3039, 3076, 3134, 3237. *A*: 0,3688; *B*: 0,0498; *C*: 0,0450.

CO

$\tilde{\nu}$: 2211. *B*: 1,9333.

C₂H₄

$\tilde{\nu}$: 836, 975, 977, 1058, 1239, 1378, 1472, 1684, 3121, 3136, 3194, 3222. *A*: 4,9104; *B*: 1,0068; *C*: 0,8355.

HCO (Formyl)

$\tilde{\nu}$: 1100, 1934, 2657. *A*: 24,0121; *B*: 1,4980; *C*: 1,4100.

O₂

$\tilde{\nu}$: 1634. *B*: 1,4500.

HO₂

$\tilde{\nu}$: 1154, 1422, 3602. *A*: 20,7734; *B*: 1,1225; *C*: 1,0650.

2OCPALD

$\tilde{\nu}$: 59, 103, 186, 206, 295, 435, 526, 543, 622, 638, 745, 821, 871, 897, 927, 967, 994, 1017, 1116, 1135, 1167, 1177, 1214, 1253, 1300, 1305, 1338, 1350, 1406, 1449, 1500, 1513, 1784, 1817, 2936, 3004, 3018, 3036, 3055, 3093, 3103, 3106. *A*: 0,0993; *B*: 0,0626; *C*: 0,0425.

4F5OPR

$\tilde{\nu}$: 48, 77, 82, 106, 126, 155, 246, 298, 352, 397, 504, 541, 667, 745, 827, 879, 897, 958, 1030, 1055, 1083, 1112, 1142, 1196, 1229, 1277, 1333, 1344, 1387, 1405, 1411, 1462, 1468, 1486, 1772, 1816, 2897, 2929, 2952, 3013, 3014, 3026, 3069, 3135, 3238. *A*: 0,1067; *B*: 0,0393; *C*: 0,0309.

2HCPOMR

$\tilde{\nu}$: 50, 78, 142, 200, 320, 354, 393, 443, 479, 664, 709, 797, 844, 866, 892, 930, 955, 1004, 1019, 1038, 1082, 1176, 1199, 1219, 1260, 1271, 1296, 1311, 1328, 1348, 1363, 1400, 1481, 1490, 1513, 1917, 3007, 3017, 3045, 3058, 3067, 3089, 3103, 3115, 3776. *A*: 0,1182; *B*: 0,0527; *C*: 0,0427.

BiCycOxyl

$\tilde{\nu}$: 63, 169, 254, 291, 387, 537, 575, 613, 647, 722, 818, 858, 875, 905, 924, 931, 976, 1013, 1037, 1064, 1095, 1130, 1182, 1191, 1223, 1236, 1253, 1278, 1302, 1315, 1333, 1338, 1360, 1491, 1493, 1508, 2878, 3030, 3044, 3048, 3054, 3082, 3092, 3099, 3135. *A*: 0,1430; *B*: 0,0583; *C*: 0,0463.

anti-CI

$\tilde{\nu}$: 33, 46, 91, 106, 117, 172, 183, 260, 312, 336, 428, 577, 671, 702, 744, 823, 887, 908, 917, 968, 1013, 1031, 1055, 1087, 1152, 1195, 1251, 1267, 1312, 1323, 1334, 1358, 1380, 1401, 1413, 1451, 1470, 1489, 1506, 1560, 1803, 2879, 2997, 3007, 3017, 3018, 3037, 3049, 3076, 3092, 3134. *A*: 0,2713; *B*: 0,0138; *C*: 0,0135.

DIOX

$\tilde{\nu}$: 38, 60, 88, 112, 124, 177, 185, 296, 330, 475, 486, 670, 701, 745, 786, 845, 878, 892, 958, 1010, 1029, 1057, 1085, 1145, 1173, 1195, 1257, 1268, 1297, 1324, 1327, 1337, 1386, 1406, 1414, 1450, 1456, 1479, 1491, 1508, 1803, 2872, 2995, 3004, 3015, 3023, 3035, 3040, 3071, 3075, 3092. *A*: 0,2250; *B*: 0,0157; *C*: 0,0152.

BOR

$\bar{\nu}$: 46, 87, 108, 128, 142, 158, 199, 283, 287, 355, 410, 583, 677, 688, 728, 746, 814, 853, 910, 941, 1009, 1040, 1056, 1070, 1108, 1111, 1172, 1235, 1274, 1295, 1339, 1344, 1352, 1400, 1429, 1437, 1492, 1511, 1519, 1536, 1833, 2843, 2899, 3016, 3040, 3046, 3056, 3077, 3089, 3099, 3148. *A*: 0,1694; *B*: 0,0169; *C*: 0,0169.

OHS

$\bar{\nu}$: 23, 46, 84, 88, 119, 170, 178, 294, 337, 493, 518, 627, 647, 668, 709, 747, 847, 869, 905, 963, 1042, 1056, 1091, 1122, 1146, 1178, 1259, 1267, 1301, 1323, 1330, 1354, 1398, 1414, 1419, 1448, 1461, 1490, 1506, 1802, 1811, 2869, 2997, 3017, 3025, 3029, 3038, 3046, 3060, 3080, 3759. *A*: 0,1967; *B*: 0,0164; *C*: 0,0153.

ASE

$\bar{\nu}$: 34, 47, 100, 104, 111, 182, 193, 298, 307, 367, 472, 671, 706, 747, 776, 863, 883, 924, 979, 1037, 1045, 1049, 1101, 1153, 1178, 1228, 1267, 1297, 1332, 1342, 1351, 1396, 1402, 1414, 1421, 1449, 1490, 1492, 1510, 1786, 1803, 2872, 2996, 3017, 3024, 3036, 3040, 3056, 3071, 3078, 3125. *A*: 0,1699; *B*: 0,0170; *C*: 0,0167.

Vinyloxy

$\bar{\nu}$: 444, 507, 760, 975, 978, 1157, 1394, 1470, 1545, 2945, 3138, 3253. *A*: 2,2461; *B*: 0,3817; *C*: 0,3263.

4CBR

$\bar{\nu}$: 42, 82, 99, 129, 136, 300, 338, 479, 512, 517, 631, 646, 732, 832, 875, 906, 1033, 1058, 1082, 1111, 1148, 1169, 1271, 1285, 1318, 1326, 1380, 1416, 1460, 1463, 1468, 1502, 1813, 2912, 2997, 3027, 3043, 3053, 3082, 3135, 3237, 3759. *A*: 0,2742; *B*: 0,0359; *C*: 0,0323.

3CPR

$\bar{\nu}$: 34, 88, 112, 181, 353, 447, 495, 517, 636, 645, 758, 860, 921, 999, 1088, 1101, 1149, 1184, 1283, 1302, 1348, 1413, 1459, 1464, 1469, 1812, 2952, 3031, 3038, 3068, 3135, 3237, 3759. *A*: 0,3099; *B*: 0,0635; *C*: 0,0538.

4FOBR

$\bar{\nu}$: 50, 71, 101, 119, 160, 282, 315, 396, 461, 497, 738, 761, 845, 899, 927, 1033, 1037, 1067, 1082, 1140, 1177, 1234, 1286, 1315, 1337, 1380, 1397, 1417, 1462, 1467, 1490, 1505, 1786, 2912, 3011, 3033, 3040, 3067, 3077, 3121, 3136, 3239. *A*: 0,2281; *B*: 0,0377; *C*: 0,0353.

3FOPR

$\bar{\nu}$: 41, 76, 99, 213, 298, 342, 460, 542, 746, 780, 893, 910, 999, 1039, 1068, 1160, 1190, 1288, 1298, 1339, 1395, 1403, 1463, 1486, 1497, 1786, 3025, 3040, 3069, 3080, 3139, 3140, 3243. *A*: 0,2829; *B*: 0,0660; *C*: 0,0587.

CO₂

$\bar{\nu}$: 669, 669, 1373, 2420. *B*: 0,3911.

Pentanal

$\bar{\nu}$: 68, 109, 139, 177, 248, 293, 394, 668, 689, 748, 860, 891, 917, 981, 1034, 1067, 1133, 1157, 1239, 1285, 1311, 1331, 1369, 1401, 1415, 1417, 1449, 1488, 1496, 1501, 1510, 1802, 2863, 2991, 3002, 3009, 3020, 3024, 3031, 3066, 3082, 3086. *A*: 0,3506; *B*: 0,0481; *C*: 0,0436.

But-3-enal

$\bar{\nu}$: 76, 150, 219, 403, 558, 712, 756, 858, 955, 978, 1013, 1037, 1152, 1241, 1315, 1335, 1412, 1430, 1465, 1706, 1806, 2871, 2976, 3037, 3127, 3156, 3213. *A*: 0,4558; *B*: 0,0989; *C*: 0,0870.

Ethen-1,1-diol

$\tilde{\nu}$: 114, 346, 454, 531, 647, 682, 741, 930, 973, 1176, 1228, 1393, 1438, 1748, 3177, 3272, 3823, 3843.
A: 0,3679; B: 0,3378; C: 0,1761.

Pent-4-enal

$\tilde{\nu}$: 60, 94, 168, 185, 309, 424, 641, 669, 686, 865, 900, 947, 954, 1015, 1034, 1068, 1154, 1227, 1286, 1308, 1329, 1381, 1412, 1445, 1454, 1486, 1701, 1802, 2869, 2999, 3021, 3031, 3076, 3112, 3126, 3210.
A: 0,4166; B: 0,0509; C: 0,0481.

HCOOH

$\tilde{\nu}$: 630, 679, 1052, 1124, 1293, 1403, 1816, 3059, 3737. A: 2,5965; B: 0,4012; C: 0,3475.

2CER

$\tilde{\nu}$: 56, 167, 269, 449, 476, 521, 610, 643, 805, 908, 1010, 1102, 1155, 1192, 1300, 1399, 1432, 1446, 1819, 2980, 2986, 3158, 3272, 3761. A: 0,3483; B: 0,1339; C: 0,0984.

CMR

$\tilde{\nu}$: 310, 425, 540, 582, 643, 774, 911, 991, 1195, 1350, 1460, 1693, 3168, 3291, 3774. A: 0,3878; B: 0,3530; C: 0,1848.

2FOER

$\tilde{\nu}$: 51, 121, 228, 335, 389, 482, 786, 814, 934, 1037, 1058, 1129, 1196, 1242, 1386, 1395, 1451, 1482, 1788, 2976, 3041, 3050, 3156, 3267. A: 0,6289; B: 0,1004; C: 0,0884.

FOMR

$\tilde{\nu}$: 221, 258, 323, 379, 749, 993, 1001, 1152, 1219, 1396, 1443, 1792, 3080, 3182, 3343. A: 0,7869; B: 0,2326; C: 0,1795.

4OBR

$\tilde{\nu}$: 80, 123, 172, 196, 353, 501, 660, 695, 810, 870, 951, 1037, 1086, 1128, 1193, 1290, 1312, 1389, 1414, 1447, 1466, 1466, 1801, 2869, 2949, 2999, 3021, 3045, 3134, 3236. A: 0,5272; B: 0,0886; C: 0,0783.

Hydrocarboxyl (HOCO)

$\tilde{\nu}$: 584, 599, 1072, 1284, 1869, 3585. A: 4,7715; B: 0,3927; C: 0,3628.

OHS-CHR

$\tilde{\nu}$: 25, 42, 84, 99, 118, 162, 181, 302, 327, 465, 558, 625, 671, 708, 746, 843, 882, 918, 964, 1034, 1049, 1082, 1106, 1132, 1180, 1257, 1269, 1322, 1328, 1337, 1386, 1407, 1414, 1450, 1457, 1491, 1508, 1576, 1802, 2877, 2997, 3018, 3022, 3029, 3039, 3053, 3069, 3083. A: 0,2096; B: 0,0166; C: 0,0156.

OHS-5HR

$\tilde{\nu}$: 17, 57, 72, 84, 159, 173, 232, 294, 339, 509, 520, 611, 623, 671, 698, 748, 772, 873, 901, 958, 1013, 1070, 1075, 1111, 1156, 1198, 1254, 1280, 1302, 1324, 1350, 1390, 1414, 1449, 1463, 1481, 1499, 1697, 1802, 2874, 2964, 2996, 3019, 3045, 3072, 3089, 3181, 3775. A: 0,1631; B: 0,0173; C: 0,0167.

OHS-4HR

$\tilde{\nu}$: 26, 32, 72, 82, 109, 173, 175, 296, 308, 350, 496, 510, 627, 645, 665, 712, 843, 869, 906, 917, 1043, 1059, 1087, 1138, 1151, 1185, 1201, 1243, 1300, 1302, 1349, 1401, 1414, 1434, 1437, 1452, 1471, 1801, 1816, 2874, 2953, 2957, 2986, 2990, 3003, 3027, 3189, 3760. A: 0,2074; B: 0,0164; C: 0,0154.

OHS-3HR

$\tilde{\nu}$: 10, 26, 48, 83, 110, 162, 173, 305, 315, 343, 496, 518, 627, 647, 684, 713, 771, 868, 906, 989, 1021,

1058, 1087, 1135, 1149, 1172, 1204, 1241, 1294, 1303, 1351, 1403, 1411, 1422, 1436, 1462, 1471, 1803, 1811, 2881, 2933, 2936, 2969, 2976, 3037, 3068, 3188, 3759. *A*: 0,1917; *B*: 0,0167; *C*: 0,0155.

OHS-2HR

\bar{v} : 23, 32, 80, 94, 114, 214, 252, 333, 359, 497, 520, 629, 650, 662, 700, 758, 849, 882, 948, 974, 1016, 1061, 1075, 1138, 1148, 1195, 1257, 1285, 1305, 1329, 1360, 1398, 1413, 1447, 1460, 1474, 1502, 1568, 1813, 2944, 2971, 3031, 3046, 3059, 3076, 3093, 3149, 3758. *A*: 0,1726; *B*: 0,0172; *C*: 0,0166.

OHS-1HR

\bar{v} : 23, 44, 83, 86, 120, 165, 166, 293, 332, 491, 519, 620, 648, 666, 710, 765, 846, 883, 889, 1019, 1049, 1071, 1076, 1145, 1154, 1253, 1263, 1294, 1322, 1332, 1338, 1385, 1418, 1444, 1461, 1489, 1505, 1812, 1914, 3025, 3029, 3033, 3040, 3046, 3054, 3067, 3083, 3758. *A*: 0,2022; *B*: 0,0166; *C*: 0,0155.

Formyloxy

\bar{v} : 654, 1024, 1060, 1288, 1491, 3053. *A*: 2,5188; *B*: 0,4833; *C*: 0,4055.

5OPOR

\bar{v} : 54, 94, 109, 110, 179, 207, 235, 351, 467, 668, 709, 756, 887, 887, 1003, 1009, 1053, 1069, 1096, 1162, 1248, 1257, 1304, 1325, 1328, 1357, 1399, 1406, 1413, 1449, 1487, 1502, 1802, 2872, 2878, 2880, 2996, 3015, 3020, 3031, 3049, 3072. *A*: 0,3476; *B*: 0,0293; *C*: 0,0276.

ASE-CHR

\bar{v} : 17, 49, 75, 98, 120, 169, 182, 215, 260, 341, 445, 638, 671, 710, 761, 852, 893, 975, 993, 1046, 1055, 1100, 1144, 1150, 1209, 1270, 1281, 1326, 1331, 1351, 1404, 1414, 1424, 1452, 1493, 1504, 1520, 1803, 1868, 2877, 2998, 3018, 3025, 3036, 3050, 3053, 3075, 3105. *A*: 0,3230; *B*: 0,0141; *C*: 0,0136.

ASE-5HR

\bar{v} : 35, 50, 72, 81, 127, 178, 186, 237, 309, 384, 402, 431, 670, 703, 763, 792, 891, 920, 992, 1001, 1048, 1079, 1093, 1129, 1168, 1179, 1264, 1280, 1324, 1334, 1391, 1400, 1413, 1421, 1450, 1475, 1500, 1785, 1804, 2872, 2928, 2995, 3005, 3015, 3044, 3071, 3081, 3219. *A*: 0,2009; *B*: 0,0157; *C*: 0,0147.

ASE-4HR

\bar{v} : 19, 26, 48, 73, 121, 175, 188, 227, 335, 390, 414, 439, 664, 701, 791, 841, 888, 933, 944, 1034, 1037, 1061, 1117, 1144, 1190, 1197, 1238, 1257, 1300, 1341, 1393, 1397, 1413, 1436, 1450, 1469, 1488, 1788, 1802, 2875, 2948, 2969, 3002, 3022, 3036, 3040, 3042, 3163. *A*: 0,2322; *B*: 0,0153; *C*: 0,0146.

ASE-3HR

\bar{v} : 27, 45, 60, 74, 124, 160, 185, 238, 335, 357, 387, 417, 683, 708, 777, 794, 886, 944, 998, 1037, 1038, 1068, 1113, 1136, 1199, 1201, 1224, 1245, 1303, 1342, 1394, 1405, 1411, 1421, 1439, 1476, 1514, 1790, 1805, 2883, 2923, 2941, 2950, 3005, 3040, 3056, 3104, 3182. *A*: 0,1940; *B*: 0,0159; *C*: 0,0149.

ASE-2HR

\bar{v} : 27, 32, 87, 104, 110, 202, 244, 308, 340, 380, 433, 664, 697, 768, 793, 859, 928, 959, 975, 1020, 1037, 1081, 1088, 1173, 1195, 1222, 1268, 1299, 1321, 1355, 1394, 1398, 1418, 1446, 1476, 1499, 1517, 1568, 1790, 2946, 2980, 3036, 3042, 3050, 3071, 3085, 3103, 3150. *A*: 0,1990; *B*: 0,0161; *C*: 0,0156.

ASE-1HR

\bar{v} : 38, 49, 74, 106, 117, 170, 177, 223, 340, 378, 408, 654, 715, 774, 791, 851, 897, 936, 1023, 1038, 1049, 1084, 1100, 1196, 1201, 1257, 1275, 1321, 1325, 1329, 1385, 1394, 1421, 1446, 1494, 1503, 1519, 1790, 1916, 3024, 3029, 3039, 3040, 3049, 3051, 3059, 3079, 3100. *A*: 0,2142; *B*: 0,0156; *C*: 0,0147.

3OPRO2

$\tilde{\nu}$: 61, 105, 175, 190, 317, 527, 683, 690, 880, 899, 931, 1076, 1123, 1159, 1245, 1306, 1315, 1396, 1412, 1455, 1484, 1799, 2897, 3021, 3054, 3088, 3148. *A*: 0,3915; *B*: 0,0562; *C*: 0,0531.

3HP1OPR

$\tilde{\nu}$: 48, 96, 121, 153, 164, 365, 382, 542, 736, 875, 932, 991, 1042, 1091, 1205, 1265, 1289, 1364, 1410, 1444, 1527, 1924, 3020, 3025, 3061, 3082, 3781. *A*: 0,8220; *B*: 0,0424; *C*: 0,0411.

2HPER

$\tilde{\nu}$: 121, 126, 166, 298, 469, 536, 813, 906, 978, 1068, 1144, 1229, 1347, 1387, 1453, 1496, 2954, 3029, 3154, 3266, 3785. *A*: 1,1289; *B*: 0,1446; *C*: 0,1346.

TS6.2

$\tilde{\nu}$: 585i, 61, 104, 201, 234, 248, 319, 424, 446, 469, 523, 693, 749, 799, 829, 843, 896, 909, 938, 1007, 1036, 1052, 1068, 1105, 1121, 1167, 1184, 1211, 1256, 1278, 1304, 1357, 1389, 1400, 1405, 1445, 1478, 1489, 1494, 1506, 1581, 3047, 3055, 3059, 3081, 3106, 3110, 3116, 3135, 3193, 3211. *A*: 0.0860; *B*: 0.0454; *C*: 0.0373.

TS6.3a

$\tilde{\nu}$: 415i, 125, 163, 273, 300, 325, 344, 397, 477, 513, 541, 636, 700, 807, 822, 873, 895, 950, 959, 987, 1024, 1066, 1087, 1109, 1151, 1171, 1206, 1213, 1277, 1289, 1325, 1348, 1366, 1370, 1386, 1426, 1450, 1478, 1485, 1490, 1501, 2909, 3005, 3016, 3019, 3035, 3064, 3065, 3078, 3116, 3130. *A*: 0,0894; *B*: 0,0505; *C*: 0,0397.

TS6.4a

$\tilde{\nu}$: 232i, 151, 196, 224, 245, 279, 324, 374, 423, 456, 484, 665, 712, 767, 782, 818, 861, 887, 933, 943, 958, 1021, 1044, 1089, 1122, 1185, 1233, 1284, 1298, 1369, 1376, 1386, 1390, 1397, 1412, 1439, 1458, 1483, 1485, 1538, 1604, 2951, 2991, 3006, 3020, 3032, 3053, 3055, 3070, 3108, 3148. *A*: 0,0726; *B*: 0,0590; *C*: 0,0455.

TS6.5a

$\tilde{\nu}$: 1611i, 35, 67, 80, 94, 172, 194, 258, 299, 396, 505, 559, 670, 701, 738, 773, 843, 885, 895, 902, 951, 1045, 1051, 1088, 1137, 1183, 1201, 1252, 1273, 1292, 1314, 1329, 1367, 1398, 1414, 1422, 1450, 1488, 1503, 1556, 1802, 1804, 2871, 2992, 2997, 3013, 3032, 3041, 3050, 3080, 3164. *A*: 0,1560; *B*: 0,0169; *C*: 0,0156.

TS6.6a

$\tilde{\nu}$: 350i, 28, 56, 81, 100, 124, 162, 183, 186, 220, 301, 352, 393, 584, 672, 699, 764, 797, 840, 892, 924, 959, 1022, 1027, 1073, 1141, 1190, 1220, 1259, 1282, 1313, 1325, 1337, 1383, 1395, 1413, 1450, 1474, 1498, 1503, 1804, 2876, 2980, 2997, 3019, 3037, 3043, 3050, 3088, 3158, 3779. *A*: 0,1412; *B*: 0,0147; *C*: 0,0138.

TS6.8a

$\tilde{\nu}$: 251i, 20, 35, 58, 113, 152, 177, 242, 258, 326, 477, 572, 667, 680, 696, 805, 848, 902, 922, 952, 995, 1020, 1081, 1133, 1176, 1277, 1284, 1295, 1371, 1405, 1442, 1446, 1477, 1577, 1726, 1806, 2867, 2869, 2992, 3023, 3135, 3143, 3170, 3229, 3240. *A*: 0,1918; *B*: 0,0188; *C*: 0,0178.

TS6.9a

$\tilde{\nu}$: 498i, 44, 100, 202, 215, 266, 335, 390, 460, 615, 625, 797, 844, 870, 901, 931, 965, 982, 1021, 1046, 1087, 1115, 1179, 1210, 1250, 1300, 1316, 1332, 1348, 1362, 1416, 1445, 1481, 1485, 1502, 1750, 2931, 2933, 3032, 3035, 3059, 3073, 3079, 3105, 3128. *A*: 0,1140; *B*: 0,0529; *C*: 0,0422.

TS6.10a

\bar{v} : 1538i, 64, 96, 128, 219, 249, 311, 360, 388, 470, 532, 587, 758, 836, 867, 892, 934, 996, 1030, 1060, 1073, 1120, 1173, 1212, 1257, 1298, 1318, 1331, 1372, 1379, 1420, 1440, 1484, 1499, 1505, 1705, 1889, 2858, 3005, 3008, 3026, 3043, 3066, 3077, 3101. *A*: 0,0923; *B*: 0,0425; *C*: 0,0308.

TS6.11a

\bar{v} : 234i, 29, 39, 69, 84, 113, 155, 176, 244, 329, 395, 510, 668, 693, 748, 826, 853, 894, 975, 1011, 1058, 1085, 1153, 1235, 1264, 1310, 1327, 1346, 1387, 1413, 1447, 1466, 1487, 1501, 1802, 2070, 2868, 2994, 3012, 3014, 3042, 3045, 3081, 3111, 3205. *A*: 0,3315; *B*: 0,0175; *C*: 0,0169.

TS6.12a

\bar{v} : 379i, 33, 46, 100, 153, 236, 243, 363, 545, 665, 693, 801, 823, 853, 875, 906, 956, 1013, 1083, 1137, 1237, 1283, 1294, 1302, 1407, 1440, 1464, 1475, 1574, 1803, 2854, 2985, 3011, 3125, 3134, 3135, 3200, 3225, 3229. *A*: 0,3974; *B*: 0,0397; *C*: 0,0371.

TS6.13a

\bar{v} : 377i, 19, 105, 140, 363, 469, 814, 855, 911, 1009, 1151, 1236, 1286, 1462, 1564, 1897, 2675, 3111, 3140, 3185, 3229. *A*: 0,6135; *B*: 0,1308; *C*: 0,1128.

TS6.14a

\bar{v} : 756i, 20, 64, 92, 122, 165, 190, 231, 302, 365, 400, 482, 495, 578, 693, 774, 784, 823, 839, 892, 937, 977, 990, 1011, 1028, 1061, 1105, 1175, 1183, 1243, 1266, 1290, 1314, 1331, 1336, 1347, 1414, 1481, 1493, 1506, 1517, 1716, 1803, 2890, 3034, 3040, 3042, 3079, 3089, 3095, 3116. *A*: 0,0525; *B*: 0,0340; *C*: 0,0243.

TS6.15a

\bar{v} : 930i, 60, 67, 199, 235, 327, 384, 451, 485, 541, 552, 591, 644, 750, 827, 883, 903, 942, 983, 1015, 1037, 1081, 1110, 1161, 1195, 1229, 1263, 1297, 1302, 1343, 1344, 1415, 1461, 1495, 1507, 1668, 1803, 2881, 3018, 3019, 3039, 3077, 3094, 3103, 3111. *A*: 0,1068; *B*: 0,0560; *C*: 0,0398.

TS6.16a

\bar{v} : 394i, 67, 86, 178, 241, 268, 324, 425, 467, 534, 638, 683, 829, 836, 883, 902, 943, 948, 1000, 1029, 1053, 1081, 1139, 1204, 1230, 1276, 1315, 1339, 1354, 1360, 1401, 1469, 1486, 1498, 1501, 1792, 2919, 2928, 3023, 3042, 3054, 3068, 3097, 3125, 3220. *A*: 0,1115; *B*: 0,0512; *C*: 0,0396.

TS6.17a

\bar{v} : 1275i, 53, 193, 205, 294, 389, 492, 534, 553, 609, 676, 781, 834, 872, 876, 907, 974, 999, 1009, 1041, 1071, 1105, 1152, 1183, 1188, 1238, 1244, 1288, 1307, 1326, 1338, 1362, 1492, 1496, 1512, 1884, 1906, 2959, 3025, 3033, 3047, 3052, 3086, 3093, 3102. *A*: 0,0985; *B*: 0,0647; *C*: 0,0447.

TS6.18a

\bar{v} : 801i, 77, 183, 267, 341, 410, 524, 546, 609, 701, 770, 812, 847, 875, 901, 925, 955, 1003, 1037, 1047, 1087, 1127, 1144, 1158, 1191, 1231, 1244, 1283, 1309, 1321, 1326, 1347, 1489, 1494, 1507, 1556, 2684, 2967, 3027, 3033, 3044, 3082, 3091, 3096, 3115. *A*: 0,1346; *B*: 0,0580; *C*: 0,0449.

TS6.3b

\bar{v} : 417i, 124, 158, 260, 317, 333, 363, 388, 452, 503, 577, 589, 653, 803, 815, 866, 912, 915, 963, 1002, 1035, 1068, 1096, 1127, 1133, 1181, 1204, 1252, 1281, 1293, 1302, 1353, 1366, 1383, 1385, 1404, 1445, 1474, 1476, 1494, 1500, 2884, 3001, 3024, 3029, 3032, 3059, 3061, 3074, 3079, 3129. *A*: 0,0866; *B*: 0,0510; *C*: 0,0380.

TS6.4b

$\tilde{\nu}$: 294i, 189, 194, 226, 280, 325, 335, 363, 434, 471, 519, 597, 676, 739, 799, 842, 862, 882, 930, 950, 968, 1014, 1027, 1078, 1099, 1174, 1216, 1267, 1290, 1312, 1339, 1365, 1384, 1386, 1393, 1445, 1451, 1479, 1482, 1494, 1594, 3008, 3011, 3029, 3039, 3049, 3060, 3071, 3085, 3088, 3192. *A*: 0,0732; *B*: 0,0601; *C*: 0,0460.

TS6.5b

$\tilde{\nu}$: 452i, 33, 55, 84, 105, 110, 142, 181, 296, 342, 474, 532, 672, 699, 748, 757, 854, 878, 887, 960, 991, 1018, 1049, 1083, 1141, 1183, 1246, 1262, 1307, 1320, 1330, 1361, 1368, 1399, 1413, 1450, 1475, 1490, 1506, 1526, 1802, 2879, 2999, 3020, 3030, 3034, 3044, 3063, 3081, 3098, 3139. *A*: 0,1876; *B*: 0,0161; *C*: 0,0153.

TS6.6b

$\tilde{\nu}$: 940i, 42, 80, 98, 114, 146, 160, 196, 322, 351, 357, 632, 677, 723, 740, 802, 849, 888, 911, 971, 989, 1047, 1055, 1097, 1105, 1168, 1216, 1260, 1282, 1311, 1335, 1338, 1359, 1405, 1413, 1417, 1460, 1473, 1494, 1511, 1798, 2865, 2961, 2993, 3009, 3012, 3020, 3032, 3040, 3052, 3075. *A*: 0,1794; *B*: 0,0170; *C*: 0,0167.

TS6.7b

$\tilde{\nu}$: 758i, 48, 66, 92, 116, 131, 162, 182, 307, 324, 349, 431, 608, 665, 670, 716, 759, 848, 851, 895, 971, 1019, 1052, 1081, 1099, 1113, 1175, 1257, 1269, 1309, 1328, 1341, 1350, 1385, 1410, 1414, 1447, 1483, 1494, 1512, 1797, 2452, 2869, 2993, 3014, 3016, 3034, 3047, 3058, 3074, 3111. *A*: 0,1750; *B*: 0,0165; *C*: 0,0164.

TS6.8b

$\tilde{\nu}$: 263i, 44, 78, 101, 117, 137, 160, 195, 256, 284, 352, 451, 606, 680, 709, 751, 809, 813, 898, 942, 1028, 1034, 1043, 1074, 1099, 1163, 1185, 1205, 1242, 1267, 1302, 1321, 1336, 1367, 1402, 1412, 1462, 1484, 1496, 1510, 1799, 2815, 2872, 2999, 3020, 3029, 3049, 3061, 3089, 3092, 3160. *A*: 0,1696; *B*: 0,0169; *C*: 0,0169.

TS6.13b

$\tilde{\nu}$: 2037i, 35, 59, 76, 100, 128, 162, 182, 234, 326, 409, 485, 593, 622, 672, 701, 727, 762, 888, 889, 955, 999, 1030, 1070, 1127, 1171, 1185, 1259, 1279, 1294, 1321, 1342, 1366, 1393, 1413, 1451, 1455, 1488, 1504, 1803, 1830, 2079, 2876, 2997, 3012, 3019, 3044, 3045, 3079, 3084, 3146. *A*: 0,1853; *B*: 0,0151; *C*: 0,0141.

TS6.14b

$\tilde{\nu}$: 1262i, 43, 75, 102, 141, 177, 234, 283, 390, 421, 462, 478, 501, 597, 675, 712, 724, 806, 826, 842, 883, 924, 951, 999, 1021, 1034, 1059, 1151, 1195, 1229, 1240, 1275, 1324, 1375, 1411, 1422, 1444, 1458, 1518, 1579, 1713, 1806, 2868, 2961, 3022, 3127, 3142, 3169, 3231, 3269, 3796. *A*: 0,0848; *B*: 0,0312; *C*: 0,0273.

TS6.15b

$\tilde{\nu}$: 950i, 30, 38, 57, 85, 138, 164, 186, 214, 288, 346, 433, 598, 669, 689, 690, 715, 865, 887, 906, 956, 1005, 1023, 1059, 1109, 1147, 1193, 1212, 1260, 1294, 1324, 1337, 1376, 1402, 1412, 1423, 1453, 1494, 1495, 1757, 1806, 2176, 2885, 2886, 2996, 3026, 3048, 3086, 3102, 3147, 3273. *A*: 0,0861; *B*: 0,0208; *C*: 0,0181.

TS6.16b

$\tilde{\nu}$: 1275i, 38, 56, 83, 110, 158, 177, 183, 312, 354, 390, 458, 589, 669, 687, 767, 790, 855, 888, 903, 968, 1036, 1064, 1074, 1119, 1147, 1206, 1262, 1291, 1309, 1325, 1373, 1383, 1390, 1413, 1427, 1451,

1474, 1491, 1555, 1675, 1800, 2876, 2949, 2999, 3023, 3034, 3064, 3079, 3160, 3254. *A*: 0,1031; *B*: 0,0232; *C*: 0,0212.

TS6.37b

$\bar{\nu}$: 371i, 13, 42, 58, 87, 227, 249, 360, 463, 508, 540, 628, 643, 787, 814, 823, 850, 876, 956, 1013, 1079, 1107, 1130, 1238, 1289, 1289, 1297, 1362, 1453, 1464, 1475, 1575, 1811, 3023, 3055, 3125, 3135, 3136, 3200, 3227, 3230, 3756. *A*: 0,2570; *B*: 0,0304; *C*: 0,0278.

TS6.38b

$\bar{\nu}$: 425i, 58, 73, 123, 222, 382, 428, 565, 587, 678, 729, 824, 830, 896, 907, 994, 1010, 1021, 1193, 1241, 1288, 1342, 1461, 1472, 1571, 1733, 3131, 3137, 3168, 3209, 3235, 3279, 3774. *A*: 0,2333; *B*: 0,0588; *C*: 0,0546.

TS6.39b

$\bar{\nu}$: 385i, 39, 43, 80, 109, 228, 256, 312, 371, 464, 579, 750, 787, 819, 826, 842, 883, 963, 1014, 1035, 1082, 1152, 1200, 1241, 1296, 1326, 1384, 1393, 1465, 1469, 1489, 1574, 1781, 3030, 3076, 3127, 3130, 3136, 3137, 3204, 3231, 3236. *A*: 0,2196; *B*: 0,0326; *C*: 0,0306.

TS6.40b

$\bar{\nu}$: 396i, 50, 61, 122, 237, 320, 371, 386, 569, 769, 812, 826, 879, 970, 995, 1006, 1020, 1154, 1234, 1240, 1296, 1395, 1452, 1468, 1575, 1783, 3068, 3126, 3135, 3143, 3202, 3229, 3280. *A*: 0,2445; *B*: 0,0565; *C*: 0,0511.

TS(HCO \rightarrow H + CO)

$\bar{\nu}$: 836i, 394, 2158. *A*: 6,6271; *B*: 1,3711; *C*: 1,1360.

TS(Vinyloxy \rightarrow Acetyl)

$\bar{\nu}$: 1544i, 438, 632, 851, 1032, 1122, 1210, 1448, 1829, 1902, 3042, 3232. *A*: 3,3895; *B*: 0,3410; *C*: 0,3210.

TS(Vinyloxy \rightarrow H + Keten)

$\bar{\nu}$: 791i, 314, 486, 521, 592, 635, 995, 1144, 1405, 2139, 3163, 3279. *A*: 2,9298; *B*: 0,3361; *C*: 0,3107.

TS6.2c

$\bar{\nu}$: 1638i, 101, 264, 331, 394, 463, 496, 633, 761, 875, 926, 948, 1014, 1039, 1138, 1225, 1261, 1312, 1378, 1429, 1479, 1644, 1888, 3035, 3046, 3086, 3114. *A*: 0,2194; *B*: 0,0899; *C*: 0,0677.

TS6.3c

$\bar{\nu}$: 251i, 38, 63, 94, 120, 170, 252, 322, 473, 509, 823, 826, 882, 988, 1085, 1173, 1265, 1334, 1386, 1470, 1519, 2088, 3024, 3070, 3128, 3229, 3783. *A*: 0,6160; *B*: 0,0369; *C*: 0,0354.

TS6.4c

$\bar{\nu}$: 520i, 94, 227, 306, 423, 472, 818, 842, 907, 1027, 1084, 1239, 1260, 1374, 1465, 1545, 3138, 3143, 3217, 3242, 3726. *A*: 0,5864; *B*: 0,1465; *C*: 0,1353.

8.3.3 Gehinderte innere Rotatoren bei den unimolekularen Reaktionen von VTR

Die zugrundeliegenden Potentialkurven der inneren Rotatoren wurden aus B3LYP/6-311+G(d,p)-Rechnungen mit dem Programmpaket GAUSSIAN 09 [195] erhalten.

VTR**C₁–C₂**

Relativ zueinander rotierende Fragmente: HCO und CH(CH₂)₃CHO. $B_{\text{red}} = 0,9739 \text{ cm}^{-1}$,
 $\tilde{\nu}_{1\text{D}} = 103 \text{ cm}^{-1}$, $\sigma_{\text{GIR}} = 1$. Fourier-Koeffizienten (in cm^{-1}): $a = 2224$,
 $(b_k) = \begin{pmatrix} -51 & -2338 & -121 & 343 & 32 & -123 \end{pmatrix}$, $(c_l) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$.

C₂–C₃

Relativ zueinander rotierende Fragmente: HCOCH und (CH₂)₃CHO. $B_{\text{red}} = 0,4217 \text{ cm}^{-1}$,
 $\tilde{\nu}_{1\text{D}} = 32 \text{ cm}^{-1}$, $\sigma_{\text{GIR}} = 1$. Fourier-Koeffizienten (in cm^{-1}): $a = 332$,
 $(b_k) = \begin{pmatrix} 279 & 98 & -175 & 30 & -27 \end{pmatrix}$, $(c_l) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$.

C₃–C₄

Relativ zueinander rotierende Fragmente: HCOCHCH₂ und (CH₂)₂CHO. $B_{\text{red}} = 0,3021 \text{ cm}^{-1}$,
 $\tilde{\nu}_{1\text{D}} = 51 \text{ cm}^{-1}$, $\sigma_{\text{GIR}} = 1$. Fourier-Koeffizienten (in cm^{-1}): $a = 647$,
 $(b_k) = \begin{pmatrix} 235 & 142 & 572 \end{pmatrix}$, $(c_l) = \begin{pmatrix} 58 & 38 & -49 \end{pmatrix}$.

C₄–C₅

Relativ zueinander rotierende Fragmente: HCOCH(CH₂)₂ und CH₂CHO. $B_{\text{red}} = 0,2158 \text{ cm}^{-1}$,
 $\tilde{\nu}_{1\text{D}} = 36 \text{ cm}^{-1}$, $\sigma_{\text{GIR}} = 1$. Fourier-Koeffizienten (in cm^{-1}): $a = 648$,
 $(b_k) = \begin{pmatrix} 501 & 421 & 547 & 33 \end{pmatrix}$, $(c_l) = \begin{pmatrix} 32 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$.

C₅–C₆

Relativ zueinander rotierende Fragmente: HCOCH(CH₂)₃ und CHO. $B_{\text{red}} = 1,0413 \text{ cm}^{-1}$,
 $\tilde{\nu}_{1\text{D}} = 75 \text{ cm}^{-1}$, $\sigma_{\text{GIR}} = 1$. Fourier-Koeffizienten (in cm^{-1}): $a = 403$,
 $(b_k) = \begin{pmatrix} -76 & -93 & -204 & -26 & -10 \end{pmatrix}$, $(c_l) = \begin{pmatrix} -13 & -7 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$.

TS6.8a**C₁–C₂**

Relativ zueinander rotierende Fragmente: HCO und CH(CH₂)₃CHO. $B_{\text{red}} = 1,0044 \text{ cm}^{-1}$,
 $\tilde{\nu}_{1\text{D}} = 96 \text{ cm}^{-1}$, $\sigma_{\text{GIR}} = 1$. Fourier-Koeffizienten (in cm^{-1}): $a = 1640$,
 $(b_k) = \begin{pmatrix} 61 & -1738 & 49 & 236 & -18 & -50 \end{pmatrix}$, $(c_l) = \begin{pmatrix} 174 & 13 & 27 & 53 & -5 & -21 \end{pmatrix}$.

C₃–C₄

Relativ zueinander rotierende Fragmente: HCOCHCH₂ und (CH₂)₂CHO. $B_{\text{red}} = 0,2394 \text{ cm}^{-1}$,
 $\tilde{\nu}_{1\text{D}} = 15 \text{ cm}^{-1}$, $\sigma_{\text{GIR}} = 1$. Fourier-Koeffizienten (in cm^{-1}): $a = 220$,
 $(b_k) = \begin{pmatrix} -149 & -23 & 87 & 12 \end{pmatrix}$, $(c_l) = \begin{pmatrix} 27 & 22 & 0 & 0 \end{pmatrix}$.

C₄–C₅

Relativ zueinander rotierende Fragmente: HCOCH(CH₂)₂ und CH₂CHO. $B_{\text{red}} = 0,1797 \text{ cm}^{-1}$,
 $\tilde{\nu}_{1\text{D}} = 27 \text{ cm}^{-1}$, $\sigma_{\text{GIR}} = 1$. Fourier-Koeffizienten (in cm^{-1}): $a = 563$,
 $(b_k) = \begin{pmatrix} 346 & 14 & 250 & -4 & -4 & 19 \end{pmatrix}$, $(c_l) = \begin{pmatrix} 110 & 98 & -12 & -32 & 0 & 0 \end{pmatrix}$.

C₅–C₆

Relativ zueinander rotierende Fragmente: HCOCH(CH₂)₃ und CHO. $B_{\text{red}} = 1,0684 \text{ cm}^{-1}$,

$\tilde{\nu}_{1D} = 67 \text{ cm}^{-1}$, $\sigma_{\text{GIR}} = 1$. Fourier-Koeffizienten (in cm^{-1}): $a = 338$,
 $(b_k) = \begin{pmatrix} 83 & 148 & -229 & -56 & -10 & 13 \end{pmatrix}$, $(c_l) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$.

TS6.10a

C₁-C₂

Relativ zueinander rotierende Fragmente: HCO und cyc-CH(CH₂)₃CHO. $B_{\text{red}} = 1,0356 \text{ cm}^{-1}$,
 $\tilde{\nu}_{1D} = 102 \text{ cm}^{-1}$, $\sigma_{\text{GIR}} = 1$. Fourier-Koeffizienten (in cm^{-1}): $a = 2036$,
 $(b_k) = \begin{pmatrix} -272 & -1349 & -109 & -27 & 3 & 28 \end{pmatrix}$, $(c_l) = \begin{pmatrix} -50 & -1287 & -36 & 158 & 28 & -2 \end{pmatrix}$.

8.3.4 Dissoziationskanäle von OHS und ASE

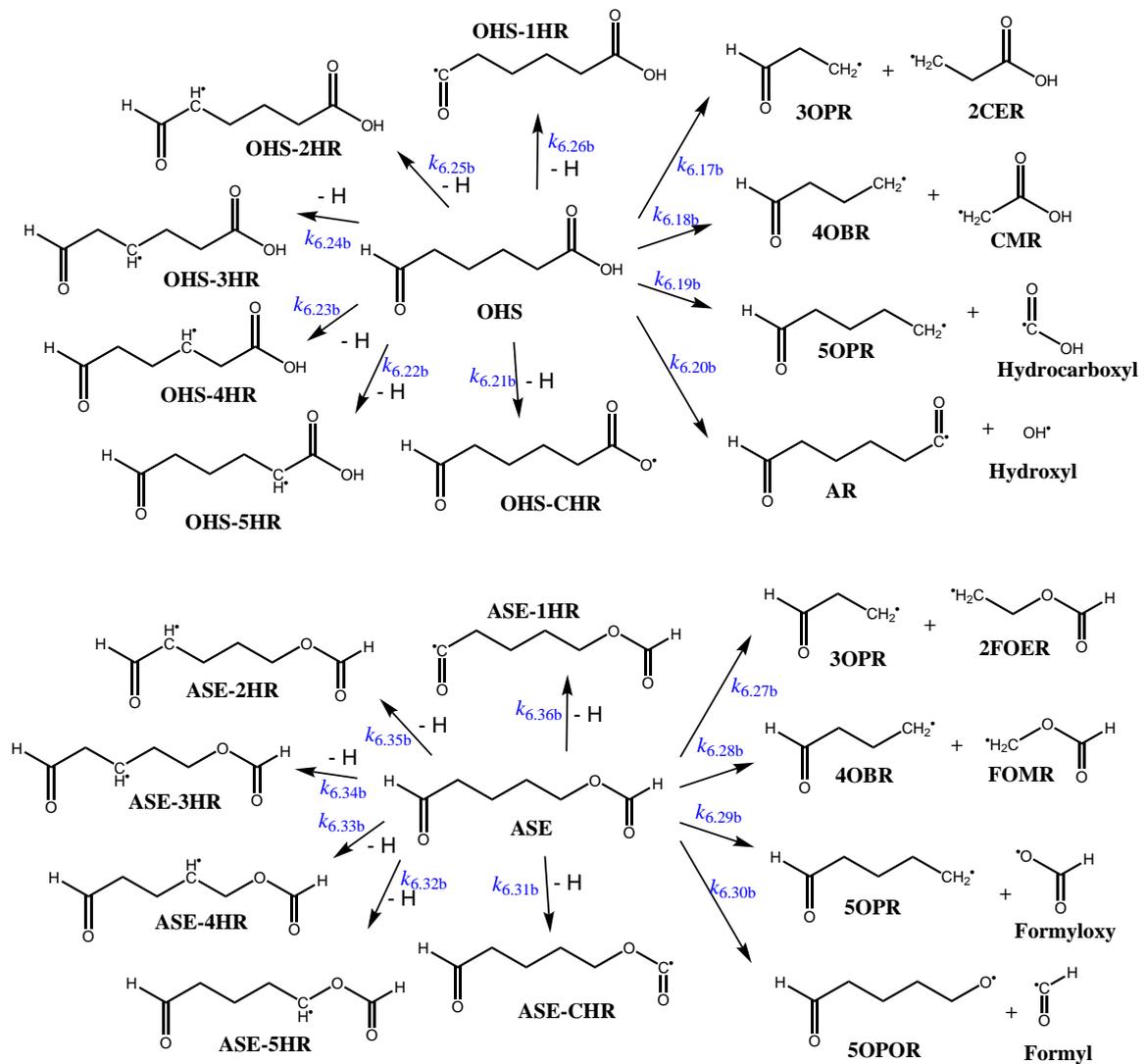


Abbildung 8.8: Übersicht der in Abb. 6.4 nicht explizit dargestellten Dissoziationskanäle von OHS (oben) und ASE (unten).

8.3.5 Lennard-Jones-Parameter und Stoßzahlen

Tabelle 8.1: Lennard-Jones-Parameter und Stoßfrequenz (mit N_2) für die in der Mastergleichungsstudie von Cyclohexen + O_3 verwendeten Modellsubstanzen. Die kritischen Daten wurden Ref. [260] entnommen, die Lennard-Jones-Parameter anschließend nach Stiel und Thodos [57] berechnet. Die Parameter von N_2 entstammen Ref. [54].

Spezies	Modellsubstanz	$\sigma_{LJ}/\text{Å}$	$\epsilon_{LJ}k_B^{-1}/\text{K}$	$\omega_{LJ}(295\text{ K}, 1\text{ bar})/10^{10}\text{ s}^{-1}$
vdW-O₃, POZ	Cyclohexanol	5,4	561	1,13
syn-CI, anti-CI, VHP, VTR-OH, DIOX, BOR	2-Hexanon	5,7	527	1,18
VTR, AR	2-Hexanon	5,7	527	1,19
OHS	Capronsäure	5,8	597	1,24
ASE	Propansäure-propylester	5,8	518	1,21
5OPR	2-Pentanon	5,3	505	1,12
3OPR	Propionaldehyd	4,8	445	1,03
Formyl	Formaldehyd	3,7	361	0,88
Vinyloxy	Acetaldehyd	4,3	414	0,96
4CBR	Valeriansäure	5,5	585	1,18
3CPR	Buttersäure	5,2	563	1,12
4FOBR	Ameisensäure-butylester	5,5	502	1,15
3FOPR	Ameisensäure-propylester	5,2	482	1,08
N_2	-	3,80	71,4	-

Literaturverzeichnis

- [1] J. H. Seinfeld und S. N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, **2006**, 2. Aufl., Wiley: Hoboken, NJ, USA.
- [2] B. J. Finlayson-Pitts und J. N. Pitts, *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*, **2000**, Academic Press: San Diego, CA, USA.
- [3] J. Kesselmeier und M. Staudt, *J. Atmos. Chem.* **1999**, 33, 23–88.
- [4] S. D. Piccot, J. J. Watson und J. W. Jones, *J. Geophys. Res. D (Atmos.)* **1992**, 97, 9897–9912.
- [5] E. R. Stephens, *Eos Trans. AGU* **1987**, 68, 89–93.
- [6] A. J. Haagen-Smit, *Ind. Eng. Chem.* **1952**, 44, 1342–1346.
- [7] R. F. Gould (Hrsg.), *Photochemical Smog and Ozone Reactions*, **1972**, American Chemical Society: Washington, DC, USA.
- [8] P. J. Crutzen und P. H. Zimmermann, *Tellus B* **1991**, 43, 136–151.
- [9] P. S. Monks, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 376–395.
- [10] A. Stohl, P. Bonasoni, P. Cristofanelli, W. Collins, J. Feichter, A. Frank, C. Forster, E. Gerasopoulos, H. Gäggeler, P. James, T. Kentarchos, H. Kromp-Kolb, B. Krüger, C. Land, J. Meloen, A. Papayannis, A. Priller, P. Seibert, M. Sprenger, G. J. Roelofs, H. E. Scheel, C. Schnabel, P. Siegmund, L. Tobler, T. Trickl, H. Wernli, V. Wirth, P. Zanis und C. Zerefos, *J. Geophys. Res. D (Atmos.)* **2003**, 108, 8516.
- [11] S. Chapman, *Mem. Roy. Meteor. Soc.* **1929**, 3, 103–125.
- [12] S. Solomon, *Rev. Geophys.* **1999**, 37, 275–316.
- [13] R. Atkinson und J. Arey, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 4605–4638.
- [14] M. Hallquist, J. C. Wenger, U. Baltensperger, Y. Rudich, D. Simpson, M. Claeys, J. Dommen, N. M. Donahue, C. George, A. H. Goldstein, J. F. Hamilton, H. Herrmann, T. Hoffmann, Y. Iinuma, M. Jang, M. E. Jenkin, J. L. Jimenez, A. Kiendler-Scharr, W. Maenhaut, G. McFiggans, T. F. Mentel, A. Monod, A. S. H. Prévôt, J. H. Seinfeld, J. D. Surratt, R. Szmigielski und J. Wildt, *Atmos. Chem. Phys.* **2009**, 9, 5155–5236.
- [15] P. J. Ziemann und R. Atkinson, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 6582–6605.
- [16] S. M. Saunders, M. E. Jenkin, R. G. Derwent und M. J. Pilling, *Atmos. Chem. Phys.* **2003**, 3, 161–180.
- [17] L. K. Whalley, P. M. Edwards, K. L. Furneaux, A. Goddard, T. Ingham, M. J. Evans, D. Stone, J. R. Hopkins, C. E. Jones, A. Karunaharan, J. D. Lee, A. C. Lewis, P. S. Monks, S. J. Moller und D. E. Heard, *Atmos. Chem. Phys.* **2011**, 11, 7223–7233.
- [18] G. M. Wolfe, C. Cantrell, S. Kim, R. L. Mauldin III, T. Karl, P. Harley, A. Turnipseed, W. Zheng, F. Flocke, E. C. Apel, R. S. Hornbrook, S. R. Hall, K. Ullmann, S. B. Henry, J. P. DiGangi, E. S. Boyle, L. Kaser, R. Schnitzhofer, A. Hansel, M. Graus, Y. Nakashima, Y. Kajii, A. Guenther und F. N. Keutsch, *Atmos. Chem. Phys.* **2014**, 14, 4715–4732.
- [19] D. B. Millet, M. Baasandorj, D. K. Farmer, J. A. Thornton, K. Baumann, P. Brophy, S. Chaliyakunnel, J. A. Gouw, M. Graus, L. Hu, A. Koss, B. H. Lee, F. D. Lopez-

- Hilfiker, J. A. Neuman, F. Paulot, J. Peischl, I. B. Pollack, T. B. Ryerson, C. Warneke, B. J. Williams und J. Xu, *Atmos. Chem. Phys.* **2015**, 15, 6283–6304.
- [20] R. A. Cox, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 4533–4548.
- [21] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, M. J. Rossi und J. Troe, *Atmos. Chem. Phys.* **2006**, 6, 3625–4055.
- [22] L. Vereecken, D. R. Glowacki und M. J. Pilling, *Chem. Rev.* **2015**, 115, 4063–4114.
- [23] A. W. Jasper, K. M. Pelzer, J. A. Miller, E. Kamarchik, L. B. Harding und S. J. Klippenstein, *Science* **2014**, 346, 1212–1215.
- [24] A. Tajti, P. G. Szalay, A. G. Császár, M. Kállay, J. Gauss, E. F. Valeev, B. A. Flowers, J. Vázquez und J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **2004**, 121, 11599–11613.
- [25] I. Oref und D. C. Tardy, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 1407–1445.
- [26] J. R. Barker und D. M. Golden, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 4577–4592.
- [27] H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **1935**, 3, 107–115.
- [28] M. G. Evans und M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* **1935**, 31, 875–894.
- [29] S. Glasstone, K. J. Laidler und H. Eyring, *The Theory of Rate Processes*, **1941**, MacGraw-Hill: New York, NY, USA.
- [30] D. G. Truhlar, B. C. Garrett und S. J. Klippenstein, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 12771–12800.
- [31] A. Fernández-Ramos, J. A. Miller, S. J. Klippenstein und D. G. Truhlar, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 4518–4584.
- [32] R. G. Gilbert und S. C. Smith, *Theory of Unimolecular and Recombination Reactions*, **1990**, Blackwell Scientific Publications: Oxford, UK.
- [33] K. A. Holbrook, M. J. Pilling und S. H. Robertson, *Unimolecular Reactions*, **1996**, 2. Aufl., John Wiley & Sons: Chichester, UK.
- [34] W. Forst, *Unimolecular Reactions: A Concise Introduction*, **2003**, Cambridge University Press: Cambridge, UK.
- [35] M. J. Pilling und S. H. Robertson, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2003**, 54, 245–275.
- [36] J. A. Miller und S. J. Klippenstein, *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 10528–10544.
- [37] F. A. Lindemann, S. Arrhenius, I. Langmuir, N. R. Dhar, J. Perrin und W. C. M. Lewis, *Trans. Faraday Soc.* **1922**, 17, 598–599.
- [38] S. J. Klippenstein und J. A. Miller, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 9267–9277.
- [39] J. T. Bartis und B. Widom, *J. Chem. Phys.* **1974**, 60, 3474–3482.
- [40] M. Olzmann, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 3614–3618.
- [41] A. Maranzana, J. R. Barker und G. Tonachini, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 4129–4141.
- [42] M. Hoare, *J. Chem. Phys.* **1963**, 38, 1630–1635.
- [43] G. H. Kohlmaier und B. S. Rabinovitch, *J. Chem. Phys.* **1963**, 38, 1692–1708.
- [44] N. Snider, *J. Chem. Phys.* **1984**, 80, 1885–1893.
- [45] H. Schranz und S. Nordholm, *Chem. Phys.* **1984**, 87, 163–177.
- [46] J. A. Miller, S. J. Klippenstein und S. H. Robertson, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 7525–7536.
- [47] T. J. Frankcombe, S. C. Smith, K. E. Gates und S. H. Robertson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 793–803.
- [48] M. A. Blitz, K. J. Hughes, M. J. Pilling und S. H. Robertson, *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 2996–3009.
- [49] S. H. Robertson, M. J. Pilling, L. C. Jitariu und I. H. Hillier, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 4085–4097.

- [50] M. Olzmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1997**, 101, 533–537.
- [51] P. Atkins und R. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, **2011**, 5. Aufl., Oxford University Press: Oxford, UK.
- [52] J. E. Jones, *Proc. Roy. Soc. A* **1924**, 106, 463–477.
- [53] J. Troe, *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 4745–4757.
- [54] R. C. Reid, J. M. Prausnitz und B. E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, **1987**, 4. Aufl., McGraw-Hill: New York, NY, USA.
- [55] A. W. Jasper und J. A. Miller, *Combust. Flame* **2014**, 161, 101–110.
- [56] L. I. Stiel und G. Thodos, *J. Chem. Eng. Data* **1962**, 7, 234–236.
- [57] L. I. Stiel und G. Thodos, *AIChE J.* **1964**, 10, 266–269.
- [58] R. G. Gilbert, *Int. Rev. Phys. Chem.* **1991**, 10, 319–347.
- [59] J. A. Miller, S. J. Klippenstein, S. H. Robertson, M. J. Pilling und N. J. B. Green, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 1128–1137.
- [60] J. R. Barker, *Chem. Phys.* **1983**, 77, 301–318.
- [61] R. G. Gilbert und K. D. King, *Chem. Phys.* **1980**, 49, 367–375.
- [62] J. R. Barker, *Int. J. Chem. Kinet.* **2009**, 41, 748–763.
- [63] M. Damm, F. Deckert, H. Hippler und G. Rink, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1, 81–90.
- [64] M. Olzmann, *Zur Reaktionskinetik der chemisch aktivierten Intermediate in komplexbildenden bimolekularen Reaktionen*, Habilitationsschrift, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **1999**.
- [65] N. Snider, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 4366–4372.
- [66] W. Forst, *Theory of Unimolecular Reactions*, **1973**, Academic Press: New York, NY, USA.
- [67] N. J. Green und S. H. Robertson, *Chem. Phys. Lett.* **2014**, 605–606, 44–46.
- [68] M. Olzmann, J. Gebhardt und K. Scherzer, *Int. J. Chem. Kinet.* **1991**, 23, 825–835.
- [69] M. Olzmann, *Persönliche Mitteilung*, **2011**.
- [70] B. T. Smith, J. M. Boyle, B. S. Garbow, Y. Ikebe, V. C. Klema und C. B. Moler, *Matrix Eigensystems Routines - EISPACK Guide in Lecture Notes in Computer Science, Vol. 6*, J. Goos (Hrsg.), **1974**, Springer: Berlin.
- [71] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling und B. P. Flannery, *Numerical Recipes in FORTRAN*, **1992**, 2. Aufl., Oxford University Press: New York, NY, USA.
- [72] I. Oref und B. S. Rabinovitch, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 166–175.
- [73] D. W. Noid, M. L. Koszykowski und R. A. Marcus, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1981**, 32, 267–309.
- [74] O. K. Rice und H. C. Ramsperger, *J. Am. Chem. Soc.* **1928**, 50, 617–620.
- [75] L. S. Kassel, *J. Phys. Chem.* **1928**, 32, 1065–1079.
- [76] R. A. Marcus und O. K. Rice, *J. Phys. Chem.* **1951**, 55, 894–908.
- [77] T. Baer und W. L. Hase, *Unimolecular Reaction Dynamics: Theory and Experiments*, **1996**, Oxford University Press: New York, NY, USA.
- [78] D. G. Truhlar und B. C. Garrett, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1984**, 35, 159–189.
- [79] G. Z. Whitten und B. S. Rabinovitch, *J. Chem. Phys.* **1963**, 38, 2466–2473.
- [80] T. Beyer und D. F. Swinehart, *Commun. ACM* **1973**, 16, 379.
- [81] S. E. Stein und B. S. Rabinovitch, *J. Chem. Phys.* **1973**, 58, 2438–2445.
- [82] W. Forst und Z. Prásil, *J. Chem. Phys.* **1969**, 51, 3006–3012.
- [83] M. R. Hoare und T. W. Ruijgrok, *J. Chem. Phys.* **1970**, 52, 113–120.
- [84] J. Troe, *J. Chem. Phys.* **1983**, 79, 6017–6029.

- [85] M. Quack und J. Troe, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1974**, 78, 240–252.
- [86] E. E. Nikitin und J. Troe, *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 6594–6598.
- [87] A. Merkel und L. Zülicke, *Mol. Phys.* **1987**, 60, 1379–1393.
- [88] A. I. Maergoiz, E. E. Nikitin und J. Troe, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 5117–5127.
- [89] A. I. Maergoiz, E. E. Nikitin und J. Troe, *Z. Phys. Chem.* **1991**, 172, 129–156.
- [90] J. Troe, *J. Chem. Phys.* **1981**, 75, 226–237.
- [91] L. Brouwer, C. J. Cobos, J. Troe, H.-R. Dubal und F. F. Crim, *J. Chem. Phys.* **1987**, 86, 6171–6182.
- [92] C. J. Cobos und J. Troe, *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 1010–1015.
- [93] O. Welz, F. Striebel und M. Olzmann, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 320–329.
- [94] K. Hoyermann, S. Maarfeld, F. Nacke, J. Nothdurft, M. Olzmann, J. Wehmeyer, O. Welz und T. Zeuch, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 8953–8967.
- [95] S. Robertson und D. Wardlaw, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 199, 391–396.
- [96] J. Gang, M. J. Pilling und S. H. Robertson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, 92, 3509–3518.
- [97] J. Gang, M. J. Pilling und S. H. Robertson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, 93, 1481–1491.
- [98] V. D. Knyazev, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 3916–3922.
- [99] O. Welz, *Laserspektroskopische Untersuchungen und molekularkinetische Modellierung der Kinetik von Radikalreaktionen in der Gasphase*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), **2009**.
- [100] W. Ritz, *J. Reine Angew. Math.* **1908**, 135, 1–61.
- [101] J. R. Barker, *Int. J. Chem. Kinet.* **2001**, 33, 232–245.
- [102] P. Vansteenkiste, D. V. Neck, V. V. Speybroeck und M. Waroquier, *J. Chem. Phys.* **2006**, 124, 044314.
- [103] D. J. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*, **1995**, Prentice Hall: Upper Saddle River, NJ, USA.
- [104] R. A. Marcus, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1964**, 15, 155–196.
- [105] R. P. Bell, *The Tunnel Effect in Chemistry*, **1980**, Chapman and Hall: New York, NY, USA.
- [106] W. H. Miller, *Chem. Rev.* **1987**, 87, 19–27.
- [107] W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **1975**, 62, 1899–1906.
- [108] W. H. Miller, N. C. Handy und J. E. Adams, *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 99–112.
- [109] R. T. Skodje, D. G. Truhlar und B. C. Garrett, *J. Phys. Chem.* **1981**, 85, 3019–3023.
- [110] S. Andersson, G. Nyman, A. Arnaldsson, U. Manthe und H. Jónsson, *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 4468–4478.
- [111] C. Eckart, *Phys. Rev.* **1930**, 35, 1303–1309.
- [112] W. H. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 6810–6814.
- [113] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, 1598–1605.
- [114] B. C. Garrett und D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem.* **1979**, 83, 2921–2926.
- [115] G. Wentzel, *Z. Phys. A: Hadrons Nucl.* **1926**, 38, 518–529.
- [116] H. A. Kramers, *Z. Phys. A: Hadrons Nucl.* **1926**, 39, 828–840.
- [117] L. Brillouin, *C. R. Acad. Sci.* **1926**, 183, 24–26.
- [118] K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* **1981**, 14, 363–368.
- [119] E. Wigner, *Z. Phys. Chem. B* **1932**, 19, 203–216.
- [120] R. P. Bell, *Trans. Faraday Soc.* **1959**, 55, 1–4.
- [121] V. A. Benderskii, *Adv. Chem. Phys.* **1994**, 88, 15–54.

- [122] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, **1999**, John Wiley & Sons: Chichester, UK.
- [123] A. Szabo und N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, **1996**, Dover: Mineola, NY, USA.
- [124] T. Helgaker, P. Jørgensen und J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory*, **2000**, Wiley: Chichester, UK.
- [125] T. Tsuneda, *Density Functional Theory in Quantum Chemistry*, **2014**, Springer: Tokyo, JP.
- [126] D. R. Hartree, *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1928**, 24, 89–110.
- [127] V. Fock, *Z. Phys.* **1930**, 61, 126–148.
- [128] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 1397–1412.
- [129] J. Cizec, *J. Chem. Phys.* **1966**, 45, 4256–4266.
- [130] G. E. Scuseria und T. J. Lee, *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 5851–5855.
- [131] P. Hohenberg und W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, 136, 864–871.
- [132] W. Kohn und L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, 140, A1133–A1138.
- [133] P. A. M. Dirac, *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1930**, 26, 376–385.
- [134] M. Gell-Mann und K. A. Brueckner, *Phys. Rev.* **1957**, 106, 364–368.
- [135] W. J. Carr, *Phys. Rev.* **1961**, 122, 1437–1446.
- [136] L. Hedin und B. I. Lundqvist, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1971**, 4, 2064–2083.
- [137] S. H. Vosko, L. Wilk und M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200–1211.
- [138] W. Kohn, A. D. Becke und R. G. Parr, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 12974–12980.
- [139] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098–3100.
- [140] J. P. Perdew, *Unified Theory of Exchange and Correlation Beyond the Local Density Approximation in Electronic Structure of Solids '91*, P. Ziesche und H. Eschrig (Hrsg.), **1991**, Akademie Verlag: Berlin.
- [141] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh und C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **1992**, 46, 6671–6687.
- [142] J. P. Perdew, K. Burke und M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865–3868.
- [143] C. Lee, W. Yang und R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785–789.
- [144] L. Goerigk und S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 6670–6688.
- [145] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648–5652.
- [146] C. Møller und M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, 46, 618–622.
- [147] S. F. Sousa, P. A. Fernandes und M. J. Ramos, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 10439–10452.
- [148] D. Feller und E. R. Davidson, *Basis Sets for Ab Initio Molecular Orbital Calculations and Intermolecular Interactions in Reviews in Computational Chemistry*, K. B. Lipkowitz und D. B. Boyd (Hrsg.), **1990**, John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA.
- [149] S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc. A* **1950**, 200, 542–554.
- [150] W. J. Hehre, R. Ditchfield und J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 2257–2261.
- [151] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger und J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 650–654.
- [152] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 1007–1023.
- [153] A. K. Wilson, T. Mourik und T. H. D. Jr., *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1996**, 388, 339–349.
- [154] D. Feller, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 7059–7071.
- [155] T. Helgaker, W. Klopper, H. Koch und J. Noga, *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 9639–9646.

- [156] A. G. Russell, D. A. Winner, R. A. Harley, K. F. McCue und G. R. Cass, *Environ. Sci. Technol.* **1993**, 27, 2772–2782.
- [157] M. G. Schultz, D. J. Jacob, J. D. Bradshaw, S. T. Sandholm, J. E. Dibb, R. W. Talbot und H. B. Singh, *J. Geophys. Res. D (Atmos.)* **2000**, 105, 6669–6679.
- [158] A. Thakur, H. Singh, P. Mariani, Y. Chen, Y. Wang, D. Jacob, G. Brasseur, J.-F. Müller und M. Lawrence, *Atmos. Environ.* **1999**, 33, 1403–1422.
- [159] P. H. Wine, A. R. Ravishankara, N. M. Kreutter, R. C. Shah, J. M. Nicovich, R. L. Thompson und D. J. Wuebbles, *J. Geophys. Res. C (Oceans)* **1981**, 86, 1105–1112.
- [160] J. J. Margitan und R. T. Watson, *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 3819–3824.
- [161] B. A. O'Donnell, E. X. J. Li, M. I. Lester und J. S. Francisco, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2008**, 105, 12678–12683.
- [162] S. Aloisio und J. S. Francisco, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 6049–6053.
- [163] W. S. Xia und M. C. Lin, *J. Chem. Phys.* **2001**, 114, 4522–4532.
- [164] J. Gonzalez und J. M. Anglada, *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114, 9151–9162.
- [165] J. J. Lamb, M. Mozurkewich und S. W. Benson, *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 6441–6448.
- [166] D. Husain und R. G. W. Norrish, *Proc. Roy. Soc. A* **1963**, 273, 165–179.
- [167] C. Morley und I. W. M. Smith, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1972**, 68, 1016–1030.
- [168] R. Zellner und I. W. Smith, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, 26, 72–74.
- [169] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, M. J. Rossi und J. Troe, *Atmos. Chem. Phys.* **2004**, 4, 1461–1738.
- [170] R. A. Stachnik, L. T. Molina und M. J. Molina, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 2777–2780.
- [171] S. S. Brown, R. K. Talukdar und A. R. Ravishankara, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 3031–3037.
- [172] W. J. Marinelli und H. S. Johnston, *J. Chem. Phys.* **1982**, 77, 1225–1234.
- [173] A. M. Mebel, K. Morokuma und M. C. Lin, *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 7414–7421.
- [174] S. A. Carl, T. Ingham, G. K. Moortgat und J. N. Crowley, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 341, 93–98.
- [175] S. S. Brown, J. B. Burkholder, R. K. Talukdar und A. R. Ravishankara, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 1605–1614.
- [176] A. R. Ravishankara, F. L. Eisele und P. H. Wine, *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 1854–1858.
- [177] J. L. Jourdain, G. Poulet und G. Le Bras, *J. Chem. Phys.* **1982**, 76, 5827–5833.
- [178] A. R. Bossard, G. Paraskevopoulos und D. L. Singleton, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 134, 583–588.
- [179] D. L. Singleton, G. Paraskevopoulos und R. S. Irwin, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 694–697.
- [180] K. Dulitz, T. J. Dillon und J. Crowley, *Persönliche Mitteilung*, **2013**.
- [181] M. W. Chase, *NIST-JANAF Thermochemical Tables Part I, Al-Co*, **1998**, 4. Aufl., American Chemical Society, American Institute of Physics & National Institute of Standards and Technology: Woodbury, NY, USA.
- [182] B. Ruscic, R. E. Pinzon, M. L. Morton, G. Laszevski, S. J. Bittner, S. G. Nijssure, K. A. Amin, M. Minkoff und A. F. Wagner, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 9979–9997.
- [183] *Active Thermochemical Tables (ATcT) values based on ver. 1.112 of the Thermochemical Network*, B. Ruscic, Argonne National Laboratories, <http://ATcT.anl.gov>, **2013**.
- [184] H. F. Davis, B. Kim, H. S. Johnston und Y. T. Lee, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 2172–2180.

- [185] J. W. Ochterski, G. A. Petersson und J. A. Montgomery, *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 2598–2619.
- [186] J. A. Montgomery, M. J. Frisch, J. W. Ochterski und G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 6532–6542.
- [187] J. A. J. Montgomery, M. J. Frisch, J. W. Ochterski und G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 2822–2827.
- [188] J. A. Pople, M. Head-Gordon, D. J. Fox, K. Raghavachari und L. A. Curtiss, *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 5622–5629.
- [189] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, G. W. Trucks und J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 7221–7230.
- [190] L. A. Curtiss, K. Raghavachari und J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 1293–1298.
- [191] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, V. Rassolov und J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 7764–7776.
- [192] L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, V. Rassolov und J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 4703–4709.
- [193] L. A. Curtiss, P. C. Redfern und K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **2007**, 126, 084108.
- [194] E. C. Barnes, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, M. J. Frisch und J. M. L. Martin, *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, 5, 2687–2693.
- [195] *Gaussian 09, Revision A.02*, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski und D. J. Fox, Gaussian, Inc., **2009**.
- [196] T. Helgaker, T. A. Ruden, P. Jørgensen, J. Olsen und W. Klopper, *J. Phys. Org. Chem.* **2004**, 17, 913–933.
- [197] E. P. Faragó, M. Szöri, M. C. Owen, C. Fittschen und B. Viskolcz, *J. Chem. Phys.* **2015**, 142, 054308.
- [198] *NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database Number 101*, R. D. Johnson, National Institute of Standards and Technology, <http://cccbdb.nist.gov/>, **2013**.
- [199] J. P. Merrick, D. Moran und L. Radom, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 11683–11700.
- [200] K. A. Peterson und T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 10548–10560.
- [201] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **1960**, 32, 179–185.
- [202] *MOLPRO, version 2012.1, a package of ab initio programs*, see <http://www.molpro.net>, H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, R. Lindh, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, K. R. Shamasundar, T. B. Adler, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, E. Goll, C. Hampel, A. Hesselmann, G. Hetzer, T. Hrenar, G. Jansen, C. Köppl, Y. Liu, A. W. Lloyd, R. A. Mata, A. J. May,

- S. J. McNicholas, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, D. P. O'Neill, P. Palmieri, D. Peng, K. Pflüger, R. Pitzer, M. Reiher, T. Shiozaki, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson und M. Wang, Cardiff, UK, **2012**.
- [203] P. J. Knowles, C. Hampel und H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 5219–5227.
- [204] M. Kállay und J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **2005**, 123, 214105.
- [205] *MRCC, a quantum chemical program suite*, see also <http://www.mrcc.hu>, M. Kállay, Z. Rolik, J. Csontos, I. Ladjánszki, L. Szegedy, B. Ladóczki und G. Samu, Budapest University of Technology and Economics, **2014**.
- [206] Z. Rolik, L. Szegedy, I. Ladjánszki, B. Ladóczki und M. Kállay, *J. Chem. Phys.* **2013**, 139, 094105.
- [207] I. W. M. Smith und A. R. Ravishankara, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 4798–4807.
- [208] R. Seeger und J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 3045–3050.
- [209] J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **2007**, 126, 134309.
- [210] A. D. Boese und J. M. L. Martin, *J. Chem. Phys.* **2004**, 121, 3405–3416.
- [211] P. Piecuch und M. Wloch, *J. Chem. Phys.* **2005**, 123, 224105.
- [212] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis und J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* **1993**, 14, 1347–1363.
- [213] T. Gierczak, E. Jiménez, V. Riffault, J. B. Burkholder und A. R. Ravishankara, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 586–596.
- [214] D. M. Matheu und W. H. Green, *Int. J. Chem. Kinet.* **2000**, 32, 245–262.
- [215] D. H. McDaniel und C. R. Smoot, *J. Phys. Chem.* **1956**, 60, 966–969.
- [216] H. S. Johnston, *Gas Phase Reaction Rate Theory*, **1966**, Ronald: New York, NY, USA.
- [217] J. W. Moore und R. G. Pearson, *Kinetics and Mechanism*, **1981**, 3. Aufl., Wiley: New York, NY, USA.
- [218] T. L. Hill, *An Introduction to Statistical Thermodynamics*, **1960**, Addison-Wesley: Reading, MA, USA.
- [219] K. Glänzer und J. Troe, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1974**, 78, 71–76.
- [220] D. C. McCabe, S. S. Brown, M. K. Gilles, R. K. Talukdar, I. W. M. Smith und A. R. Ravishankara, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 7762–7769.
- [221] J. M. Smith, H. C. VanNess und M. M. Abbott, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, **1996**, 5. Aufl., McGraw-Hill: New York, NY, USA.
- [222] J. I. Steinfeld, J. S. Francisco und W. L. Hase, *Chemical Kinetics and Dynamics*, **1999**, 2. Aufl., Prentice Hall: Upper Saddle River, NJ, USA.
- [223] W. Forst, *J. Phys. Chem.* **1979**, 83, 100–108.
- [224] T. D. Sharkey, A. E. Wiberley und A. R. Donohue, *Ann. Bot.* **2008**, 101, 5–18.
- [225] M. Trainer, E. J. Williams, D. D. Parrish, M. P. Buhr, E. J. Allwine, H. H. Westberg, F. C. Fehsenfeld und S. C. Liu, *Nature* **1987**, 329, 705–707.
- [226] W. Chameides, R. Lindsay, J. Richardson und C. Kiang, *Science* **1988**, 241, 1473–1475.
- [227] G. Curci, M. Beekmann, R. Vautard, G. Smiatek, R. Steinbrecher, J. Theloke und R. Friedrich, *Atmos. Environ.* **2009**, 43, 1444–1455.
- [228] A. M. Fiore, H. Levy II und D. A. Jaffe, *Atmos. Chem. Phys.* **2011**, 11, 1697–1710.
- [229] M. Claeys, B. Graham, G. Vas, W. Wang, R. Vermeylen, V. Pashynska, J. Cafmeyer, P. Guyon, M. O. Andreae, P. Artaxo und W. Maenhaut, *Science* **2004**, 303, 1173–1176.

- [230] H.-J. Lim, A. G. Carlton und B. J. Turpin, *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 4441–4446.
- [231] D. K. Henze und J. H. Seinfeld, *Geophys. Res. Lett.* **2006**, 33, L09812.
- [232] J. H. Kroll, N. L. Ng, S. M. Murphy, R. C. Flagan und J. H. Seinfeld, *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40, 1869–1877.
- [233] L. Whalley, D. Stone und D. Heard, *Top. Curr. Chem.* **2012**, 339, 55–95.
- [234] R. A. Rasmussen und M. A. K. Khalil, *J. Geophys. Res.* **1988**, 93, 1417–1421.
- [235] M. Pfeifle, *Anwendung statistischer Reaktionstheorien auf den Mechanismus der Oxidation von Isopren in der Atmosphäre*, Diplomarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), **2011**.
- [236] A. Archibald, M. Jenkin und D. Shallcross, *Atmos. Environ.* **2010**, 44, 5356–5364.
- [237] O. J. Squire, A. T. Archibald, P. T. Griffiths, M. E. Jenkin, D. Smith und J. A. Pyle, *Atmos. Chem. Phys.* **2015**, 15, 5123–5143.
- [238] M. E. Jenkin, J. C. Young und A. R. Rickard, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **2015**, 15, 9709–9766.
- [239] D. Taraborrelli, M. G. Lawrence, T. M. Butler, R. Sander und J. Lelieveld, *Atmos. Chem. Phys.* **2009**, 9, 2751–2777.
- [240] D. Tan, I. Faloon, J. B. Simpas, W. Brune, P. B. Shepson, T. L. Couch, A. L. Sumner, M. A. Carroll, T. Thornberry, E. Apel, D. Riemer und W. Stockwell, *J. Geophys. Res.* **2001**, 106, 24407–24427.
- [241] J. Lelieveld, T. M. Butler, J. N. Crowley, T. J. Dillon, H. Fischer, L. Ganzeveld, H. Harder, M. G. Lawrence, M. Martinez, D. Taraborrelli und J. Williams, *Nature* **2008**, 452, 737–740.
- [242] M. Martinez, H. Harder, D. Kubistin, M. Rudolf, H. Bozem, G. Eerdeken, H. Fischer, T. Klüpfel, C. Gurk, R. Königstedt, U. Parchatka, C. L. Schiller, A. Stickler, J. Williams und J. Lelieveld, *Atmos. Chem. Phys.* **2010**, 10, 3759–3773.
- [243] A. Hofzumahaus, F. Rohrer, K. Lu, B. Bohn, T. Brauers, C.-C. Chang, H. Fuchs, F. Holland, K. Kita, Y. Kondo, X. Li, S. Lou, M. Shao, L. Zeng, A. Wahner und Y. Zhang, *Science* **2009**, 324, 1702–1704.
- [244] J. Peeters, T. L. Nguyen und L. Vereecken, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 5935–5939.
- [245] J. Peeters und J.-F. Müller, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 14227–14235.
- [246] T. L. Nguyen, L. Vereecken und J. Peeters, *ChemPhysChem* **2010**, 11, 3996–4001.
- [247] G. Silva, C. Graham und Z.-F. Wang, *Environ. Sci. Technol.* **2010**, 44, 250–256.
- [248] G. M. Wolfe, J. D. Crouse, J. D. Parrish, J. M. St. Clair, M. R. Beaver, F. Paulot, T. P. Yoon, P. O. Wennberg und F. N. Keutsch, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 7276–7286.
- [249] J. Peeters, J.-F. Müller, T. Stavroukou und V. S. Nguyen, *J. Phys. Chem. A* **2014**, 118, 8625–8643.
- [250] T. Stavroukou, J. Peeters und J.-F. Müller, *Atmos. Chem. Phys.* **2010**, 10, 9863–9878.
- [251] A. T. Archibald, M. C. Cooke, S. R. Utembe, D. E. Shallcross, R. G. Derwent und M. E. Jenkin, *Atmos. Chem. Phys.* **2010**, 10, 8097–8118.
- [252] D. Taraborrelli, M. G. Lawrence, J. N. Crowley, T. J. Dillon, S. Gromov, C. B. M. Grosz, L. Vereecken und J. Lelieveld, *Nat. Geosci.* **2012**, 5, 300–300.
- [253] J. D. Crouse, F. Paulot, H. G. Kjaergaard und P. O. Wennberg, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 13607–13613.

- [254] H. Fuchs, A. Hofzumahaus, F. Rohrer, B. Bohn, T. Brauers, H.-P. Dorn, R. Haseler, F. Holland, M. Kaminski, X. Li, K. Lu, S. Nehr, R. Tillmann, R. Wegener und A. Wahner, *Nat. Geosci.* **2013**, 6, 1023–1026.
- [255] D. R. Glowacki, J. Lockhart, M. A. Blitz, S. J. Klippenstein, M. J. Pilling, S. H. Robertson und P. W. Seakins, *Science* **2012**, 337, 1066–1069.
- [256] M. Pfeifle und M. Olzmann, *Int. J. Chem. Kinet.* **2014**, 46, 231–244.
- [257] G. Silva, *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114, 6861–6869.
- [258] W. Lei, R. Zhang, W. S. McGivern, A. Derecskei-Kovacs und S. W. North, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 471–477.
- [259] J. Peeters, W. Boullart, V. Pultau, S. Vandenberg und L. Vereecken, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 1618–1631.
- [260] K. H. Simmrock, R. Janowsky und A. Ohnsorge, *Critical Data of Pure Substances*, **1996**, DECHEMA: Frankfurt/Main.
- [261] F. Caralp, W. Forst und A. Bergeat, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 5746–5753.
- [262] J. Park, C. G. Jongma, R. Zhang und S. W. North, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 10688–10697.
- [263] N. González-García und M. Olzmann, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 12290–12298.
- [264] A. A. Boyd, P.-M. Flaud, N. Daugey und R. Lesclaux, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 818–821.
- [265] Y. Yokouchi und Y. Ambe, *Atmos. Environ.* **1985**, 19, 1271–1276.
- [266] J. H. Kroll und J. H. Seinfeld, *Atmos. Environ.* **2008**, 42, 3593–3624.
- [267] R. Atkinson und S. M. Aschmann, *Environ. Sci. Technol.* **1993**, 27, 1357–1363.
- [268] N. M. Donahue, J. H. Kroll, J. G. Anderson und K. L. Demerjian, *Geophys. Res. Lett.* **1998**, 25, 59–62.
- [269] T. Pfeiffer, O. Forberich und F. Comes, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 298, 351–358.
- [270] M. B. Rubin, *Bull. Hist. Chem.* **2001**, 1, 40–56.
- [271] C. Harries, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1905**, 343, 311–344.
- [272] R. Criegee, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, 14, 745–752.
- [273] J. N. Pitts und B. J. Finlayson, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 18–33.
- [274] C. A. Taatjes, D. E. Shallcross und C. J. Percival, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 1704–1718.
- [275] O. Welz, J. D. Savee, D. L. Osborn, S. S. Vasu, C. J. Percival, D. E. Shallcross und C. A. Taatjes, *Science* **2012**, 335, 204–207.
- [276] J. Ahrens, P. T. M. Carlsson, N. Hertl, M. Olzmann, M. Pfeifle, J. L. Wolf und T. Zeuch, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 733–737.
- [277] T. Berndt, R. Kaethner, J. Voigtländer, F. Stratmann, M. Pfeifle, P. Reichle, M. Sipilä, M. Kulmala und M. Olzmann, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 19862–19873.
- [278] D. Johnson und G. Marston, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 699–716.
- [279] N. M. Donahue, G. T. Drozd, S. A. Epstein, A. A. Presto und J. H. Kroll, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 10848–10857.
- [280] H. Niki, P. D. Maker, C. M. Savage und L. P. Breitenbach, *Environ. Sci. Technol.* **1983**, 17, 312A–322A.
- [281] S. Hatakeyama, T. Tanonaka, J. Weng, H. Bandow, H. Takagi und H. Akimoto, *Environ. Sci. Technol.* **1985**, 19, 935–942.
- [282] J. D. Fenske, K. T. Kuwata, K. N. Houk und S. E. Paulson, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 7246–7254.

- [283] M. Kalberer, J. Yu, D. R. Cocker, R. C. Flagan und J. H. Seinfeld, *Environ. Sci. Technol.* **2000**, 34, 4894–4901.
- [284] P. J. Ziemann, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 4390–4402.
- [285] S. M. Aschmann, E. C. Tuazon, J. Arey und R. Atkinson, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 2247–2255.
- [286] M. D. Keywood, J. H. Kroll, V. Varutbangkul, R. Bahreini, R. C. Flagan und J. H. Seinfeld, *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 3343–3350.
- [287] K. Sato, *Chem. Lett.* **2005**, 34, 1584–1585.
- [288] L. Müller, M.-C. Reinnig, J. Warnke und T. Hoffmann, *Atmos. Chem. Phys.* **2008**, 8, 1423–1433.
- [289] M. P. Rissanen, T. Kurtén, M. Sipilä, J. A. Thornton, J. Kangasluoma, N. Sarnela, H. Junninen, S. Jørgensen, S. Schallhart, M. K. Kajos, R. Taipale, M. Springer, T. F. Mentel, T. Ruuskanen, T. Petäjä, D. R. Worsnop, H. G. Kjaergaard und M. Ehn, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 15596–15606.
- [290] J. L. Wolf, S. Richters, J. Pecher und T. Zeuch, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 10952–10964.
- [291] P. T. M. Carlsson, J. E. Dege, C. Keunecke, B. C. Kruger, J. L. Wolf und T. Zeuch, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 11695–11705.
- [292] M. Olzmann, E. Kraka, D. Cremer, R. Gutbrod und S. Andersson, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 9421–9429.
- [293] C. W. Gillies, J. Z. Gillies, R. D. Suenram, F. J. Lovas, E. Kraka und D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2412–2421.
- [294] T. Saito, S. Nishihara, Y. Kataoka, Y. Nakanishi, Y. Kitagawa, T. Kawakami, S. Yamanaka, M. Okumura und K. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114, 12116–12123.
- [295] L. Vereecken und J. S. Francisco, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 6259–6293.
- [296] T. Kurtén und N. M. Donahue, *J. Phys. Chem. A* **2012**, 116, 6823–6830.
- [297] J. D. Crouse, L. B. Nielsen, S. Jørgensen, H. G. Kjaergaard und P. O. Wennberg, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, 4, 3513–3520.
- [298] B. Chuong, J. Zhang und N. M. Donahue, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 12363–12373.
- [299] M. Cantos, M. Merchán, F. Tomás-Vert und B. O. Roos, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 229, 181–190.
- [300] J. M. Anglada, J. M. Bofill, S. Olivella und A. Solé, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 3398–3406.
- [301] B.-Z. Chen, J. M. Anglada, M.-B. Huang und F. Kong, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 1877–1884.
- [302] J. Gräfenstein, E. Kraka, M. Filatov und D. Cremer, *Int. J. Mol. Sci.* **2002**, 3, 360–394.
- [303] J. Kalinowski, M. Räsänen, P. Heinonen, I. Kilpeläinen und R. B. Gerber, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 265–268.
- [304] T. L. Nguyen, J. Peeters und L. Vereecken, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 5643–5656.
- [305] L. N. Krasnoperov, E. N. Chesnokov, H. Stark und A. R. Ravishankara, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 11526–11536.
- [306] H. Hippler, N. Krasteva und F. Striebel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 3383–3388.
- [307] J. Lee und J. W. Bozzelli, *Int. J. Chem. Kinet.* **2003**, 35, 20–44.

- [308] J. L. Miller, L. R. McCunn, M. J. Krisch, L. J. Butler und J. Shu, *J. Chem. Phys.* **2004**, 121, 1830–1838.
- [309] J. P. Senosiain, S. J. Klippenstein und J. A. Miller, *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 5772–5781.
- [310] J. Lee und J. W. Bozzelli, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 3778–3791.
- [311] K. T. Kuwata, K. L. Templeton und A. S. Hasson, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 11525–11532.
- [312] E. Delbos, C. Fittschen, H. Hippler, N. Krasteva, M. Olzmann und B. Viskolcz, *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 3238–3245.
- [313] J. D. DeSain, S. J. Klippenstein, J. A. Miller und C. A. Taatjes, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 4415–4427.
- [314] J. Lee und J. W. Bozzelli, *Proc. Combust. Inst.* **2005**, 30, 1015–1022.
- [315] K. T. Kuwata, A. S. Hasson, R. V. Dickinson, E. B. Petersen und L. C. Valin, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 2514–2524.
- [316] K. Lorenz, D. Rhasa, R. Zellner und B. Fritz, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1985**, 89, 341–342.
- [317] J. H. Kroll, N. M. Donahue, V. J. Cee, K. L. Demerjian und J. G. Anderson, *JACS* **2002**, 124, 8518–8519.
- [318] P. Carlier, H. Hannachi und G. Mouvier, *Atmos. Environ.* **1986**, 20, 2079–2099.

Publikationen

Artikel in rezensierten Fachzeitschriften

- „Kinetics of the unimolecular reaction of CH₂OO and the bimolecular reactions with the water monomer, acetaldehyde and acetone under atmospheric conditions”,
T. Berndt, R. Kaethner, J. Voigtländer, F. Stratmann, M. Pfeifle, P. Reichle, M. Sipilä, M. Kulmala und M. Olzmann, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 19862–19873.
- „Consecutive Chemical Activation Steps in the OH-Initiated Atmospheric Degradation of Isoprene: An Analysis with Coupled Master Equations”,
M. Pfeifle und M. Olzmann, *Int. J. Chem. Kinet.* **2014**, 46, 231–244.
- „IR-Nachweis der bei der β -Pinen-Ozonolyse gebildeten Criegee-Intermediate und ihre Reaktivität gegenüber Schwefeldioxid”,
J. Ahrens, P. T. M. Carlsson, N. Hertl, M. Olzmann, M. Pfeifle, J. L. Wolf und T. Zeuch, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 733–737.

Vorträge auf Konferenzen

- „Reaction versus stabilization in the gas phase: Is chemically activated R' necessarily thermalized before recombination with O₂?”,
M. Pfeifle und M. Olzmann, Hot-Topic-Vortrag auf dem *33rd International Symposium on Free Radicals*, Olympic Valley, CA, USA, August **2015**.

Posterbeiträge auf Konferenzen

- „Can bimolecular reactions compete with collisional stabilization? A case study from atmospheric chemistry”,
M. Pfeifle und M. Olzmann, *114. Bunsentagung*, Bochum, Mai **2015**.
- „The rate coefficient of the OH + HNO₃ reaction over a wide temperature and pressure range”,
C. Bänsch, J. Crowley, T. J. Dillon, K. Dulitz, M. Olzmann, M. Pfeifle und M. Szóri, *23rd International Symposium on Gas Kinetics*, Szeged, Ungarn, Juli **2014**.
- „On the Numerical Solution of the Chemical Master Equation”,
A. Koksharov, M. Pfeifle, V. Bykov, U. Maas und M. Olzmann, *European Combustion Meeting*, Lund, Schweden, Juni **2013**.

- „Ozonolysis of Cyclohexene: Theoretical Investigation of the Kinetics and Product Yields at Varying Pressure”,
M. Pfeifle und M. Olzmann, *Gordon Research Conference – Biogenic Hydrocarbons and the Atmosphere*, Lewiston, ME, USA, Juni **2012**.
- „The Role of Chemical Activation in the OH-initiated Oxidation of Isoprene in the Troposphere”,
M. Pfeifle und M. Olzmann, *22nd International Symposium on Gas Kinetics*, Boulder, CO, USA, Juni **2012**.
Dieser Beitrag wurde mit dem Posterpreis des *Journal of Physical Chemistry* ausgezeichnet.