Untersuchungen der Reaktion von Wasserstoffatomen mit Sauerstoffmolekülen ($H+O_2+M \rightarrow HO_2+M$) in weiten Druck- und Temperaturbereichen

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

vorgelegt von
Jörg Hahn
aus Meiningen

Göttingen 2003

D7

Referent: Prof. Dr. J. Troe

Korreferent: Prof. Dr. K. Hoyermann

Tag der mündlichen Prüfung: 21.01.2004

Danksagung

Herrn Prof. Dr. J. Troe danke ich für die Anregung und stete Förderung dieser Arbeit sowie für die guten Arbeitsbedingungen in seiner Arbeitsgruppe, die sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ganz besonders danken möchte ich Prof. Dr. K. Luther für sein ausdauerndes Interesse, seine Diskussionsbereitschaft und viele weiterführende Ideen.

Ich danke Lev Krasnoperov für die Unterstützung, die er mir bei der Gewinnung der ersten Signale gewährt hat.

Bei Kawon Oum, Changyoul Lee, Björn Hansmann und Rosalin Karunanandan möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit im Labor und für zahlreiche kurzweilige Unterhaltungen an den Meßtagen bedanken.

Allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern der Abteilung danke ich für die gute Atmosphäre innerhalb der Arbeitsgruppe.

Für das emsige Korrekturlesen der Arbeit danke ich Matthias Kling (hinter dem großen Teich), Thomas Lenzer, Christian Grimm und Anatoli Maergoiz.

Kawon Oum, meiner Mitstreiterin an der Front der Hochdruckkinetik, möchte ich für viele hilfreiche Diskussionen danken.

Den Mitarbeitern der Werkstätten und des Hauses danke ich für ihre Unterstützung und Hilfsbereitschaft bei noch so ausgefallenen Problemen.

Für die gute Zusammenarbeit bei der Aufrechterhaltung des Abteilungsnetzwerks danke ich ganz besonders meinem Co-Admini Christian Grimm. Für die Lösung der Computerprobleme, die Christian und ich gemeinsam nicht aus der Welt schaffen konnten, danke ich dem Computergott Rainer Oswald.

Meinen Eltern danke ich für die stetige Unterstützung und den Rückhalt, den sie mir während des gesamten Studiums gegeben haben.

Anna-Catharina, Dir danke ich dafür, daß es Dich in meinem Leben gibt und daß Du gerade in der „heißen Phase“ dieser Arbeit so viel Geduld mit mir bewiesen hast.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Kombinationsreaktion von Wasserstoffatomen mit Sauerstoffmolekülen

$$\mathrm{H} + \mathrm{O_2} + \mathrm{M} \rightarrow \mathrm{HO_2} + \mathrm{M} \tag{R1.1}$$

zwischen 1 und 1000 bar und Temperaturen von 300–700 K untersucht. Die thermischen Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion wurden in den Badgasen Helium und Argon bestimmt. Wasserstoffatome wurden durch Puls-Laserphotolyse bei 193 nm erzeugt. Die Detektion der Hydroperoxyl-Radikale erfolgte mittels zeitaufgelöster UV-Absorptionsspektroskopie bei 230 nm.

In den Experimenten wurden die Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Drücken gemessen und daraus Falloff-Kurven konstruiert. Dazu wurde eine speziell für die untersuchte Reaktion entwickelte Form der Falloff-Kurven verwendet, welche Troe mit Hilfe von SACM/CT-Rechnungen auf einer von Harding *et al.* berechneten ab-initio-Potentialfläche ermittelt hat. Auf diese Weise war es möglich, Hochdruckgrenzwerte der Reaktion zu extrapolieren und deren Temperaturabhängigkeit zu bestimmen. Es wurde ein badgasunabhängiger Hochdruckgrenzwert erhalten:

$$k_{\mathrm{rec},\infty} = (9{,}85 \pm 0{,}55) \cdot 10^{-11} \left(\frac{T}{300\,\mathrm{K}}\right)^{+0{,}51\pm0{,}14} \mathrm{cm^3\,s^{-1}} \ .$$

In dieser Arbeit ist es erstmals gelungen, die Geschwindigkeit von Reaktion R1.1 bis in die Nähe des Hochdruckgrenzwertes zu bestimmen und die Temperaturabhängigkeit der Hochdruckgeschwindigkeitskonstanten von Raumtemperatur bis zu 700 K zu ermitteln. Diese Resultate sind konsistent mit Ergebnissen von SACM/CT-Rechnungen, welche auf der „state of the art“-Potentialfläche von Harding durchgeführt wurden.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Stand der Forschung **7**
2.1 Experimentelle Arbeiten 7
2.2 Theoretische Arbeiten 11

3 Theoretische Grundlagen **17**
3.1 Rekombinationsmechanismen 17
3.1.1 Energietransfer-Mechanismus 18
3.1.2 Radikal-Komplex-Mechanismus 19
3.1.3 Kombination von ET- und RK-Mechanismus 21
3.2 Diffusionskontrollierte Kinetik 22
3.3 Reaktion unter Beteiligung elektronisch angeregter Zustände . . 24
3.4 Geschwindigkeitskonstanten unimolekularer Reaktionen 24
3.4.1 Das grundlegende Reaktionsschema 25
3.4.2 Die Theorie des Übergangszustandes 29
3.4.3 Die RRKM-Theorie 31
3.4.4 Das statistische Modell der adiabatischen Reaktionskanäle 32
3.4.5 Die Phasenraumtheorie 36

4 Experimenteller Aufbau **37**
4.1 Konstruktion der Hochdruckzelle 37
4.1.1 Dichtprinzip 39
4.1.2 Isolierung 40
4.1.3 Temperierung der Hochdruckzelle 43
4.1.4 Untersuchung der Temperaturverteilung in der Zelle . . 44
4.1.5 Durchflußprinzip 45
4.1.6 Vorheizung 45
4.1.7 Gaskühlung 46

4.2 Optischer Aufbau 47
4.2.1 Anregung 47
4.2.2 Detektion 47
4.3 Elektronische Elemente 50
4.4 Gasversorgungssystem 52
4.4.1 Hochdruckanlage 52
4.4.2 Niederdruckanlage 54
4.4.3 Erzeugung der Gasmischung 55
4.4.4 Verwendete Gase 57

5 Auswertung und Ergebnisse **59**
5.1 Reaktionsmechanismus 59
5.2 Spektren der beteiligten Moleküle 64
5.3 Meßsignale 66
5.4 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten 70
5.5 Einfluß der Sauerstoffkonzentration 72
5.6 Ergebnisse 73

6 Diskussion **77**
6.1 Hoch- und Niederdruckgrenzwerte 77
6.2 Radikal-Komplex-Mechanismus und Diffusion 82
6.3 Vergleich mit der Literatur 84

Anhang **87**

Literaturverzeichnis **89**

Kapitel 1

Einleitung

Bimolekulare Kombinationsreaktionen spielen eine wichtige Rolle in vielen Bereichen der Chemie, wie z. B. in Verbrennungsprozessen und in der Atmosphärenchemie [1,2]. In dieser Arbeit wurde die bimolekulare Kombination von Wasserstoffatomen mit Sauerstoffmolekülen in verschiedenen Badgasen M (Helium, Argon) unter Variation des Druckes und der Temperatur untersucht:

$$\mathrm{H} + \mathrm{O_2} + \mathrm{M} \rightarrow \mathrm{HO_2} + \mathrm{M} \tag{R1.1}$$

Verbrennung gehört zu den ältesten Techniken der Menschheit [3]. In der Verbrennungschemie beeinflußt die in dieser Arbeit untersuchte Reaktion eine Vielzahl von Reaktionsmechanismen erheblich. Flammengeschwindigkeiten, Wärmefreisetzung, Explosionsgrenzen und Zündzeiten bei der Verbrennung von Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen werden maßgeblich von Reaktion R1.1 bestimmt. Die Reaktion ist eine exotherme, nur schwach temperaturabhängige Kettenabbruchreaktion, wobei hochreaktive H-Atome in metastabile Hydroperoxyl-Radikale (auch Perhydroxylradikale genannt [4, 5]) konvertiert werden. Sie steht damit in direkter Konkurrenz zur Kettenverzweigungsreaktion

$$\mathrm{H} + \mathrm{O_2} \rightarrow \mathrm{OH} + \mathrm{O}\ . \tag{R1.2}$$

Selbst relativ einfachen Systemen liegen sehr umfangreiche Reaktionsmechanismen zugrunde. Schon bei der Verbrennung von Wasserstoff ($2\,\mathrm{H_2} + \mathrm{O_2} \rightarrow 2\,\mathrm{H_2O}$) werden fast 40 Elementarreaktionen zur Beschreibung der detaillierten Reaktionsprozesse benötigt [6,7]. Das Zusammenwirken solcher Elementarprozesse beeinflußt den gesamten Verbrennungsvorgang. Dabei fällt Reaktion R1.1 eine besondere Rolle zu, weil die Geschwindigkeit, mit der die Verbrennung abläuft, vor allem von dieser Reaktion und der Konkurrenzreaktion R1.2 beherrscht wird. Die Genauigkeit, mit der solche Reaktionssysteme modelliert werden können,

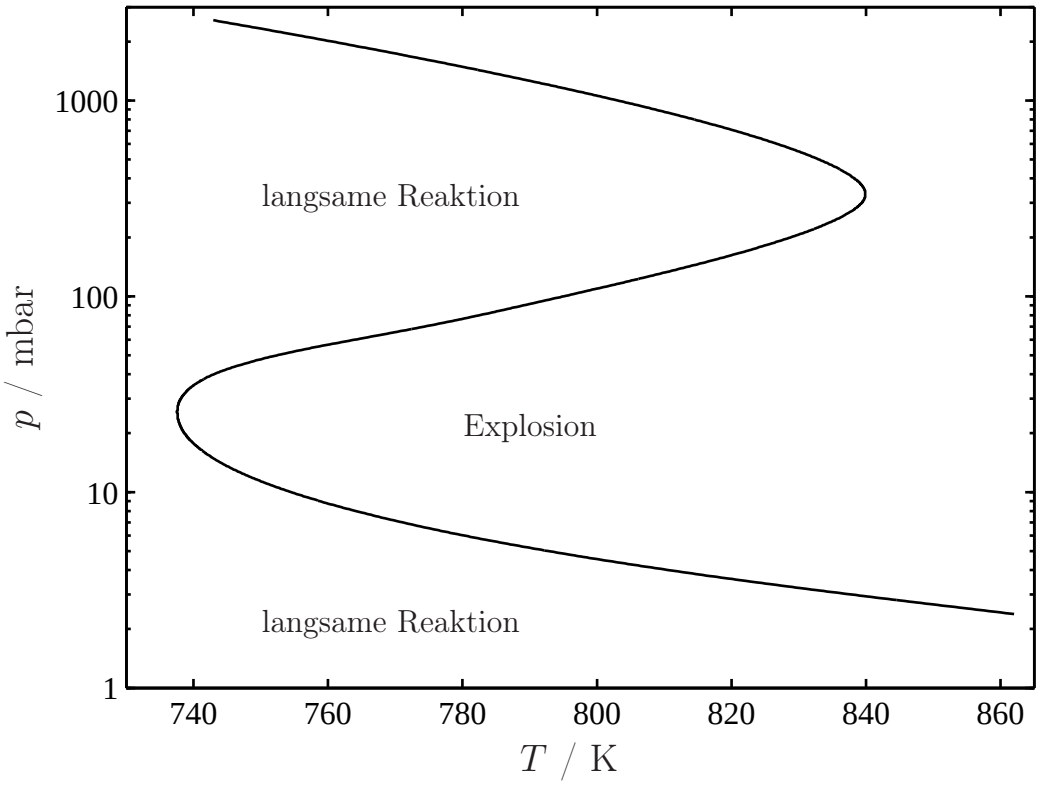

Abbildung 1.1: Explosionsgrenzen des H_2/O_2-Systems [7]

wird insbesondere von der detaillierten Kenntnis der Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion R1.1 bestimmt.

Eine wichtige Fragestellung ist, bei welchem Druck, welcher Temperatur und welcher Zusammensetzung ein reaktionsfähiges Gemisch sich überhaupt entzünden kann. Die Explosionsgrenzen des Knallgassystems wurden bereits in den zwanziger Jahren entdeckt. Die S-förmige Kurve (vgl. Abb. 1.1) der Explosionsgrenzen wird in drei Bereiche, eingeteilt, welche sich in ihren Eigenschaften unterscheiden. Für ein Knallgassystem bei 800 K werden mit steigendem Druck folgende Bereiche durchlaufen:

- Bei sehr niedrigem Druck ($p < 5\,\mathrm{mbar}$) zündet das Knallgassystem nicht, weil in der Gasphase gebildete reaktive Radikale an die Gefäßwände diffundieren und dort rekombinieren.

- Wird ein gewisser Druck (die *erste Zündgrenze*) überschritten, so tritt spontane Zündung ein, weil jetzt die Radikale schneller gebildet werden und dies nicht mehr durch Rekombination an der Wand kompensiert wird.

- Bei weiterer Erhöhung des Druckes (über 100 mbar) findet wieder eine langsame Reaktion ohne Explosion statt. Die *zweite Zündgrenze* wird von der Konkurrenz aus Kettenverzweigungs- (R1.2) und Kettenabbruchreaktionen (R1.1) in der Gasphase bestimmt.

- Erhöht man den Druck noch weiter, so ist eine *dritte Zündgrenze* zu beobachten. Dies ist die thermische Zündgrenze, die von der Konkurrenz aus Wärmeproduktion durch chemische Reaktionen und Wärmeableitung über die Wände bestimmt wird. Außerdem entstehen bei hohen Drücken neue Radikale aus HO_2 gemäß den Reaktionen $2HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$, $H_2O_2 + M \rightarrow 2\,OH + M$, und $HO_2 + H \rightarrow 2\,OH$. Dies führt auch zur Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit [8].

Zwischen der zweiten und dritten Zündgrenze liegt der Bereich der technischen Verbrennung. Erst durch das Zusammenspiel von Reaktion R1.1 und R1.2 entsteht eine Region kontrollierbarer Reaktionsbedingungen, die eine technische Nutzung der Verbrennung überhaupt erst ermöglicht.

Reaktion R1.1 hat außerdem große Bedeutung für die Chemie der Erdatmosphäre. Sie ist Teil des HO_x-Zyklus, einem der Ozon-Abbau-Zyklen in der Stratosphäre (vgl. Abb. 1.2). Weitere wichtige die Ozon-Konzentration beeinflussende Mechanismen sind der Chapman-Mechanismus [9] sowie der NO_x- und der ClO_x-Zyklus [2, 10, 11]. Wichtige Quellen für den HO_x-Zyklus sind Wasser (H_2O) und Methan (CH_4). Diese stammen vorwiegend aus natürlichen Quellen, haben aber auch anthropogene Ursachen. Zum Beispiel wird Wasser von Überschallflugzeugen und Raketen in der Stratosphäre abgegeben.

Die komplexen Reaktionssysteme von Verbrennungschemie und Atmosphärenchemie können nur bei detaillierter Kenntnis der Mechanismen, Reaktionsgeschwindigkeiten und Gleichgewichtskonstanten der beteiligten Reaktionen umfassend verstanden und simuliert werden. Weiterhin ist die Kenntnis der Transporteigenschaften in den untersuchten Systemen notwendig. Dies führt zu komplexen Differentialgleichungssystemen, welche nur numerisch gelöst werden können. So ist z. B. die detaillierte numerische Simulation der Zündgrenzen des H_2/O_2-Systems erst in den letzten Jahren durch die steigende Rechenleistung der Computer möglich geworden [7].

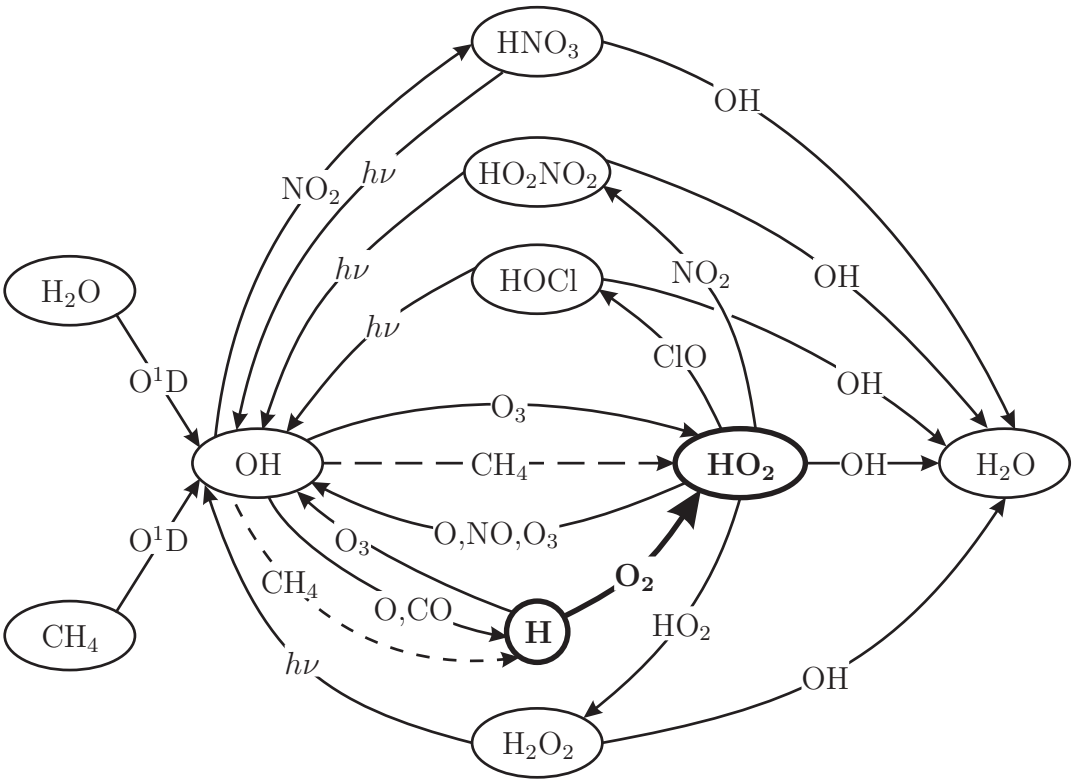

Abbildung 1.2: Der HO_x-Zyklus in der Stratosphäre [12]

Reaktionskinetische Theorien beschäftigen sich mit dem Einfluß von Potentialflächen, der Art des Stoßkomplexes und der Art des Rekombinationsmechanismus auf die Geschwindigkeitskonstanten von Rekombinationsreaktionen. Diese Theorien (vgl. Kap. 3) wurden aufgestellt, um die Dynamik unimolekularer Dissoziationsreaktionen und bimolekularer Rekombinationsreaktionen besser zu verstehen. Solche Reaktionen zeigen eine komplizierte Temperatur- und Druckabhängigkeit.

Da diese Reaktionen bei niedrigen Drücken vorwiegend vom Energietransfer bestimmt werden und erst bei hohen Drücken die spezifischen Eigenschaften der Reaktionen zum Tragen kommen, ist es von besonderem Interesse, solche Reaktionen bis zum Hochdruckbereich zu untersuchen. Erst dort wird der eigentlich reaktive Schritt einer Kombinationsreaktion bzw. Dissoziationsreaktion bestimmend für die Reaktionsgeschwindigkeit. Die experimentelle Aufklärung des Hochdruckgrenzwertes in Abhängigkeit von der Temperatur ist die einzige

Methode, Theorien zur Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten zu bestätigen.

Schließlich stellt die Reaktion $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$ für die Theorie einen der wenigen Fälle dar, bei denen es aufgrund der wenigen beteiligten Atome noch möglich ist, Potentialflächen mit ab-initio-Methoden zu berechnen. Der Vergleich der Genauigkeit verschiedener theoretischer Methoden bedarf der Kontrolle durch das Experiment.

Die Reaktion ist somit ein Schlüsselprozeß für die Überprüfung der Theorie und wurde deshalb in dieser Arbeit in einem Druckbereich von 1–1000 bar (Helium und Argon) bei Temperaturen zwischen 300 und 700 K experimentell untersucht.

Kapitel 2

Stand der Forschung

Die Reaktion $H + O_2 \rightarrow HO_2$ (R1.1) wurde schon vielfach experimentell und theoretisch untersucht. In diesem Kapitel werden bisher vorliegende experimentelle Ergebnisse anderer Arbeitsgruppen besprochen und gezeigt, welcher Bedarf für nähere Untersuchungen besteht. Dazu werden zuerst die Untersuchungen bei niedrigen Drücken näher betrachtet und anschließend die vorhandenen Messungen im Falloff-Bereich dargestellt. Außerdem werden noch theoretische Methoden, die zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten der untersuchten Reaktion angewendet wurden, vorgestellt.

2.1 Experimentelle Arbeiten

Zur experimentellen Untersuchung der Reaktion wurden vielfältige Methoden angewandt. Von den Techniken seien hier die laminare bzw. turbulente Strömungsrohrmethode [13–19] sowie die Stoßwellenmethode [20–24] genannt. Das Strömungsrohr eignet sich gut, um Reaktionen bei niedrigen Drücken kontinuierlich zu untersuchen und kann bis zu Temperaturen von 900 K angewendet werden. Im Gegensatz dazu wird in einem Stoßrohr durch eine Stoßwelle ein sehr schneller Druck- und Temperatursprung hervorgerufen, durch den die zu untersuchende Gasmischung innerhalb weniger Mikrosekunden aufgeheizt wird. Hinter der einfallenden Stoßwelle ist das Gas noch in Bewegung, hinter der reflektierten Stoßwelle befindet sich das Gas aber in Ruhe, und die Temperatur bleibt für ca. 2 ms stabil. Diese Methode ist für Reaktionen über 700 K geeignet, es wurden sogar schon Temperaturen von 15000 K erreicht. Vorteilhaft ist die sehr kurze Aufheizzeit, die Reaktionszeit ist hingegen begrenzt. Außerdem

wurden noch stationäre Reaktoren [25–27] und Strömungsreaktoren [28] bei mittleren Drücken und bis zu 900 K verwendet.

Zum Start der Reaktion wurden ebenfalls verschiedene Anregungsmethoden verwendet. Dazu zählen die Blitzlichtphotolyse von CH_4 [26, 27], NH_3 [21, 25] oder H_2O [21] und die Pulslaserphotolyse von H_2S, H_2O [17], NH_3 [24] und O_2 [28]. Wasserstoffatome wurden auch in einer Mikrowellenentladung erzeugt [16]. Eine weitere Methode beruht auf der Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit des H_2/O_2-Systems durch Zusatz geringer Mengen von NO. Ashmore and Tyler [29] haben 1962 herausgefunden, daß sich in solchen Systemen bei einem genügend hohen $[NO]/[O_2]$-Verhältnis eine quasistationäre Konzentration von NO_2 einstellt. Diese Konzentration ist dann nur noch vom Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten von Reaktion R1.1, der Reaktion

$$NO_2 + H \rightarrow NO + OH$$

sowie der Sauerstoffkonzentration $[O_2]$ abhängig. Seitdem wurde dieses Prinzip vielfach zur Bestimmung der Geschwindigkeit von R1.1 ausgenutzt [14, 15, 18, 19, 23, 30].

Als Nachweismethode wurde häufig die resonante Fluoreszenz von Wasserstoffatomen [26–28] oder Hydroxylradikalen [16], laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) [17] sowie die resonante Absorptionsspektroskopie von Wasserstoffatomen [21, 24] angewendet. Einige Arbeitsgruppen nutzten auch die UV/Vis-Absorptionsspektroskopie von NO_2 [23] sowie OH- [20, 22] und HO_2-Radikalen [25]. Weiterhin seien hier noch die Elektronen-Spin-Resonanz-Technik (ESR) [14, 15], die NO_x-Chemilumineszenz, die FTIR-Spektroskopie und die Gaschromatographie als mögliche Nachweismethoden genannt [18, 19, 30].

Die meisten der vorgestellten Experimente wurden bei Drücken unter 1 bar durchgeführt. Der Niederdruckbereich der Reaktion R1.1 wurde also schon ausgiebig eruiert, es sind jedoch noch viele Fragen offen. In diesem Bereich ist für einige Badgase (z. B. Ar und N_2) zwar der Niederdruckgrenzwert der Reaktion R1.1 schon recht gut bekannt, andere Stoßpartner, z. B. He oder H_2O, sind aber noch weniger gut untersucht. Die Niederdruckgeschwindigkeitskonstanten in den für diese Arbeit relevanten Badgasen Helium und Argon sind in Abbildung 2.1 dargestellt.

Bis vor kurzem war die Kinetik der HO_2-Rekombination R1.1 nur einmal oberhalb von Atmosphärendruck untersucht worden. Cobos *et al.* bestimmten die

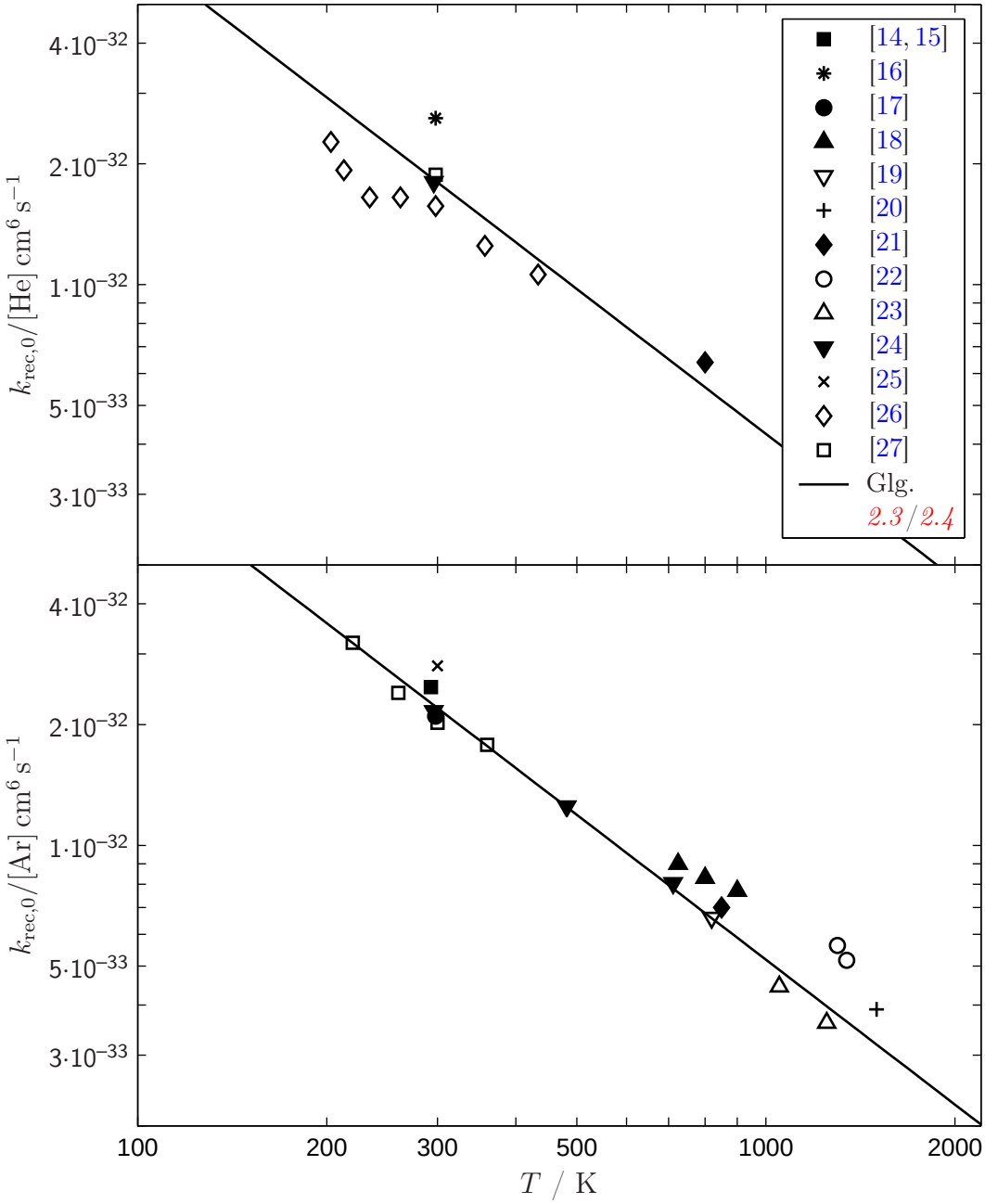

Abbildung 2.1: Temperaturabhängige Niederdruckgeschwindigkeitskonstanten für die Reaktion $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$ (R1.1) in Helium und Argon

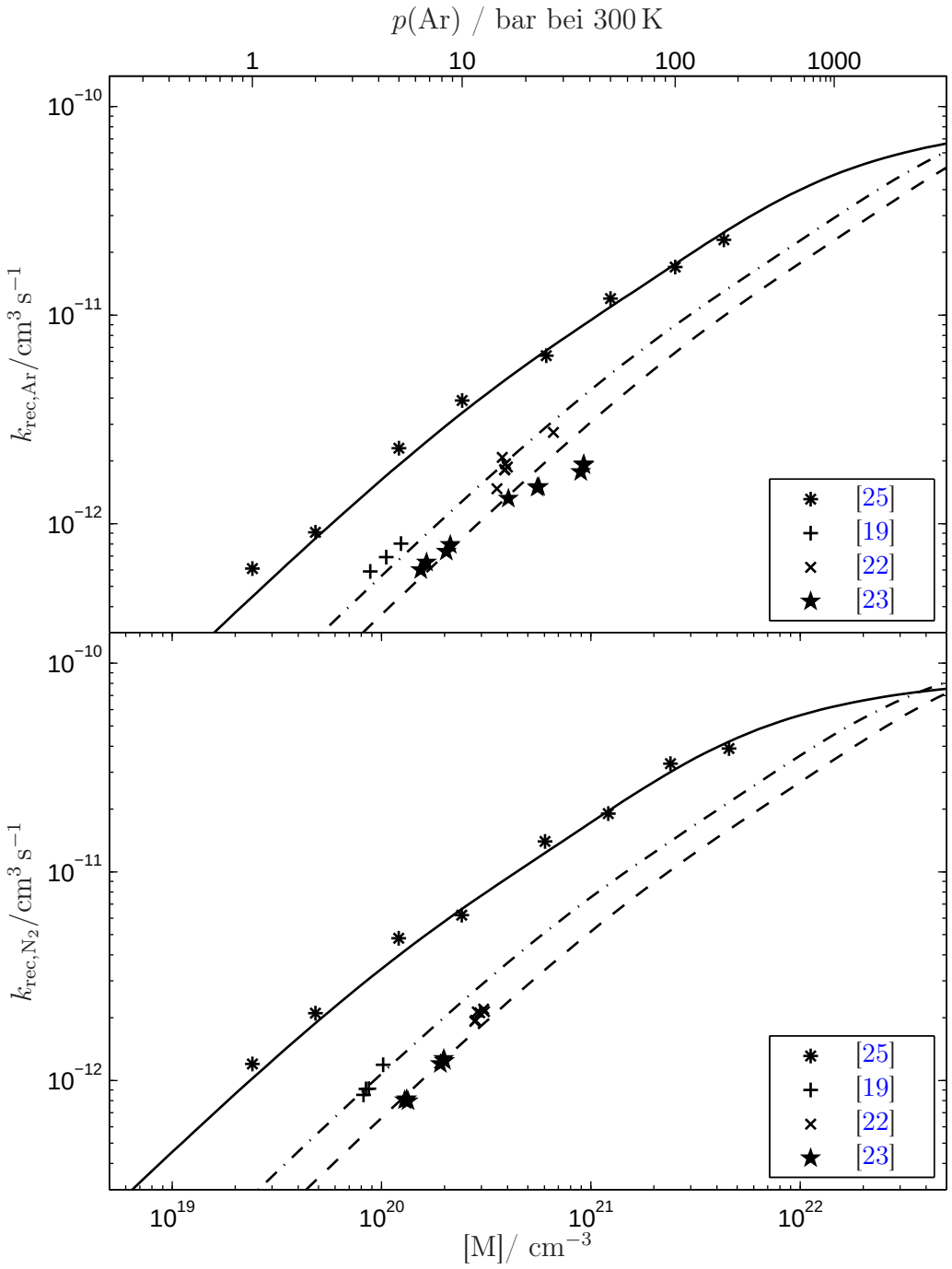

Abbildung 2.2: Messungen bei erhöhten Drücken in Argon und Stickstoff, Kurven nach Ref. [31] für (–) 300 K, (-·) 820 K, (--) 1200 K

Reaktionsgeschwindigkeit von R1.1 bei Raumtemperatur bei Drücken von 1–200 bar in verschiedenen Badgasen [25]. Erst 1996 wurden von Davidson *et al.* [22] und später auch von Bates *et al.* [23] Stoßwellenmessungen bei Drücken bis 115 bzw. 152 bar und Temperaturen zwischen 1050 und 1250 K durchgeführt. Weiterhin gibt es noch Experimente bei 800–900 K und Drücken von 10–14 atm von Mueller *et al.* [19]. Der Hochdruckbereich von Reaktion R1.1 ist also noch sehr wenig untersucht. Im Bereich zwischen Raumtemperatur und 800 K gibt es keinerlei Messungen und Helium wurde noch nie als Badgas bei hohen Drücken verwendet. Ziel dieser Arbeit ist es, erstmals Messungen in diesem Temperaturbereich durchzuführen und außerdem den Druckbereich auf bis zu 1000 bar auszudehnen, weil es erst durch genaue Messung der Temperaturabhängigkeit des Hochdruckgrenzwertes der Reaktion möglich ist, die Ergebnisse der theoretischen Arbeiten (Abschn. 2.2) auf ihre Genauigkeit zu überprüfen und zwischen verschiedenen theoretischen Methoden zu differenzieren. Die bisherigen Messungen in den Badgasen Argon und Stickstoff sind in Abbildung 2.2 zu sehen.

2.2 Theoretische Arbeiten

Die Reaktion von Wasserstoffatomen mit molekularem Sauerstoff führt zunächst zur intermediären Bildung von angeregten Hydroperoxylradikalen, welche dann auf zwei verschiedene Arten weiterreagieren können. Zum einen kann der intermediäre Komplex durch Stöße zum stabilen, aber reaktiven Hydroperoxylradikal desaktiviert werden

$$\mathrm{H}\left({}^2\mathrm{S}_{1/2}\right) + \mathrm{O}_2\left({}^3\Sigma_g^-\right) \longrightarrow \mathrm{HO}_2^*\left({}^2\mathrm{A}''\right) \xrightarrow{\mathrm{M}} \mathrm{HO}_2\left({}^2\mathrm{A}''\right), \tag{R2.1}$$

zum anderen kann die Reaktion fortschreiten und Hydroxylradikale und atomaren Sauerstoff bilden [32]

$$\mathrm{H}\left({}^2\mathrm{S}_{1/2}\right) + \mathrm{O}_2\left({}^3\Sigma_g^-\right) \longrightarrow \mathrm{HO}_2^*\left({}^2\mathrm{A}''\right) \longrightarrow \mathrm{OH}\left({}^2\Pi_{3/2}\right) + \mathrm{O}\left({}^3\mathrm{P}_2\right). \tag{R2.2}$$

Um die Dynamik dieser beiden Prozesse verstehen zu können und z. B. klassische Trajektorienrechnungen durchführen zu können, ist es notwendig, einen großen Teil der Potentialhyperfläche dieser Reaktionen möglichst genau zu ermitteln. Melius und Blint [32] haben 1979 eine solche Potentialfläche mit Hilfe der MC SCF CI-Methode (*multi-configuration self-consistent-field configuration*

interaction) berechnet. Diese ab-initio-Potentialfläche ergibt eine kleine Barriere für die HO_2-Rekombination von ca. 0,1 eV entsprechend 10 kJ/mol.

Aufbauend auf dieser Grundlage führten Brown und Miller [33] klassische Trajektorienrechnungen durch und ermittelten die Stoßenergietransfer-Eigenschaften von HO_2-He-Stößen unter Bedingungen, bei denen das HO_2 bis knapp unter die Dissoziationsschwelle angeregt ist. Die Reaktionskinetik ist in großem Ausmaß von den Eigenschaften der Potentialfläche abhängig. Deshalb ist es wichtig, die Beziehung zwischen beobachtbaren Geschwindigkeitskonstanten und den relevanten Details der Potentialfläche zu ergründen [34]. Klassische Trajektorienrechnungen sind in der Lage, ein umfassendes Bild der Reaktionen bei nicht zu tiefen Temperaturen zu liefern. Sie erfordern aber einen hohen Rechenaufwand und eine genaue Kenntnis der Potentialfläche. Mit Hilfe statistischer Theorien ist es möglich, diesen Rechenaufwand zu minimieren. Eine solche, besonders für einfache Bindungsbruchreaktionen geeignete, statistische Theorie ist z. B. das von Quack und Troe entwickelte Modell der statistischen adiabatischen Kanäle [35–37].

Walch *et al.* [38] charakterisierten die Umgebung des Pfades der minimalen Energie (*minimum energy path*) für Reaktion R2.2 mit Hilfe von Methoden auf CASSCF/CCI-Niveau (*complete-active-space self-consistent field contracted configuration interaction*) und einem größeren Basissatz. Sie fanden keine Barriere für die H/O_2-Addition. Diese Potentialfläche deckt den Bereich von Reaktion R2.2 besser ab als die Berechnungen von Melius und Blint [32].

Pastrana *et al.* [39] nutzten die DMBE IV-Methode (*double many-body expansion*), um die früheren ab-initio-Berechnungen zu einer analytischen Potentialhyperfläche zu kombinieren. Sie führten auch quasi-klassische Trajektorienrechnungen zur Rückreaktion von R2.2 durch und ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für diese Reaktion. Die DMBE-Berechnungen stellen zwar eine befriedigende Charakterisierung der globalen Eigenschaften des Potentials dar, sind aber in den Bereichen, die für die Kinetik entscheidend sind, nicht genau genug.

Die von Harding *et al.* [40] durchgeführten detaillierten ab-initio-Berechnungen sollen diese Probleme beheben. Sie nutzten einen aug-cc-pvtz-Basissatz (*augmented, correlation-consistent, polarized triple zeta*) und berechneten das lokale Verhalten der Potentialfläche mit Hilfe der MRCI-Mannigfaltigkeit (*multi-reference configuration interaction*) und einer Fünf-Orbital-Sieben-Elektronen-CAS-Methode (*complete active space*). Sie benutzten eine analytische Darstellung dieses Potentials, um klassische Trajektorienrechnungen durchzuführen

und damit E- und J-spezifische Einfangwahrscheinlichkeiten sowie thermische Einfanggeschwindigkeitskonstanten k_{cap} zu ermitteln. Sie berechneten außerdem die Hochdruckgeschwindigkeitskonstante der Reaktion R2.1 mit Hilfe der Beziehung $k_{\mathrm{rec},\infty} = k_{\mathrm{cap}}/3$ zu

$$k_{\mathrm{rec},\infty}/10^{-11}\,\mathrm{cm}^3\,\mathrm{s}^{-1} = 5{,}70 + 21{,}89\log T - 17{,}56(\log T)^2 + 3{,}780(\log T)^3\,. \quad (2.1)$$

Die Temperaturabhängigkeit von $k_{\mathrm{rec},\infty}$ nach Gleichung *2.1* ist in Abbildung 2.3 dargestellt. In einer auf Ref. [40] aufbauenden Arbeit nutzte Troe [31] die Potentialfläche, um die Temperaturabhängigkeit der Niederdruckgeschwindigkeitskonstanten k_0 von Reaktion R2.1 zu berechnen. Er erhält für die Badgase Argon und Stickstoff die Niederdruckgeschwindigkeitskonstanten

$$k_{\mathrm{rec},0}/[\mathrm{N_2}]\,\mathrm{cm}^6\,\mathrm{s}^{-1} = 5{,}4\cdot 10^{-32}\left(\frac{T}{300\,\mathrm{K}}\right)^{-1{,}4} \quad (2.2)$$

$$\text{und}\quad k_{\mathrm{rec},0}/[\mathrm{Ar}]\,\mathrm{cm}^6\,\mathrm{s}^{-1} = 2{,}2\cdot 10^{-32}\left(\frac{T}{300\,\mathrm{K}}\right)^{-1{,}2}\,. \quad (2.3)$$

Die Geschwindigkeitskonstante $k_{\mathrm{rec},0}(\mathrm{Ar})$ ist auch in Abbildung 2.1 eingezeichnet. Da für Helium nur relativ wenige Daten im Niederdruckbereich vorhanden sind, wird der neueste, von Michael *et al.* [24] gemessene Raumtemperaturwert mit der gleichen Temperaturabhängigkeit von $T^{-1{,}2}$

$$k_{\mathrm{rec},0}/[\mathrm{He}]\,\mathrm{cm}^6\,\mathrm{s}^{-1} = 1{,}8\cdot 10^{-32}\left(\frac{T}{300\,\mathrm{K}}\right)^{-1{,}2} \quad (2.4)$$

wie Argon skaliert und ebenfalls in Abbildung 2.1 dargestellt.

Weiterhin nutzte Troe SACM-Rechnungen in Verbindung mit klassischen Trajektorienrechnungen von spezifischen Einfangkonstanten, um den Verlauf der Falloff-Kurven zu berechnen. Er bestimmte den Verbreiterungsfaktor F in Gleichung *3.36* (vgl. Abschn. 3.4.1) für die in dieser Arbeit untersuchte Reaktion R1.1 zu

$$F(x) = F_{\mathrm{cent}}^{\left\{1+\left[\frac{a+\log x}{N\pm\Delta N}\right]^2\right\}^{-1}} \quad (2.5)$$

mit $x = k_{\mathrm{rec},0}/k_{\mathrm{rec},\infty}$; $F_{\mathrm{cent}} \approx 0{,}3$; $N \approx 1{,}1$; $\Delta N \approx 0{,}1$ und $a \approx 0{,}3$. Falloff-Kurven für die verschiedenen Temperaturen und Badgase unter Verwendung von $k_{\mathrm{rec},0}$ aus den Gleichungen *2.2* und *2.3* sowie einer vereinfachten Form von $k_{\mathrm{rec},\infty}$ [31]:

$$k_{\mathrm{rec},\infty} = 9{,}5\cdot 10^{-11}\left(\frac{T}{300\,\mathrm{K}}\right)^{+0{,}44}\,\mathrm{cm}^3\,\mathrm{s}^{-1}\,. \quad (2.6)$$

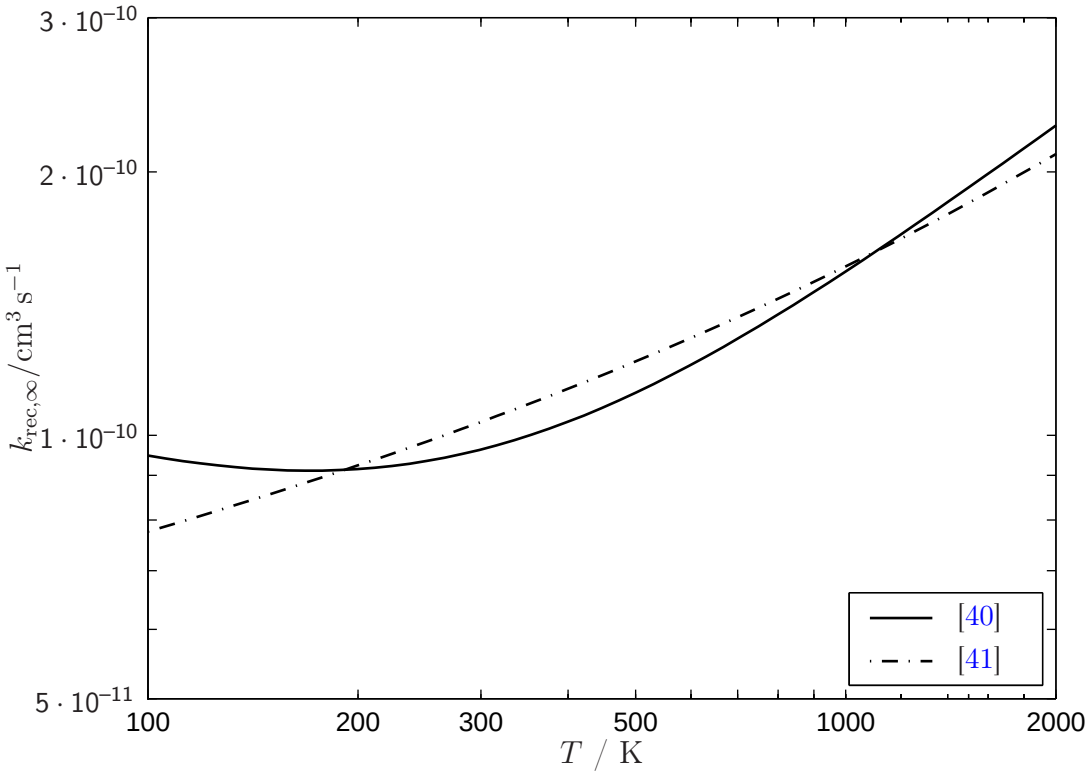

Abbildung 2.3: Temperaturabhängigkeit des Hochdruckgrenzwerts der Reaktion $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$

sind in Abbildung 2.2 zusätzlich zu den experimentellen Werten eingezeichnet. In dieser Abbildung ist zu erkennen, daß die Falloff-Kurven i. allg. recht gut zu den Experimenten passen und nur die höchsten Werte von Bates *et al.* [23] frühzeitig abknicken. In dieser Arbeit soll experimentell geklärt werden, ob solch ein Abknicken auch schon bei niedrigeren Temperaturen auftritt oder ob es sich doch vielmehr um eine experimentelle Abweichung handelt.

Jüngere Trajektorienrechnungen von Marques und Varandas [41] auf Basis der DMBE IV-Potentialfläche [39] zur Berechnung der Einfanggeschwindigkeitskonstante k_{cap} ergeben

$$k_{\mathrm{cap}}/\mathrm{cm}^3\,\mathrm{s}^{-1} = 0{,}96439 \left(\frac{T}{\mathrm{K}}\right)^{1/6} + 5{,}8761 \cdot 10^{-3} \left(\frac{T}{\mathrm{K}}\right)^{1/1{,}22816} . \qquad (2.7)$$

Zum Vergleich mit Gl. *2.1* von Harding *et al.* [40] sind diese in Abbildung 2.3 eingezeichnet. Gleichung *2.7* stimmt im Bereich $200 \leq T/\mathrm{K} \leq 1500$ gut mit

Gleichung *2.1* überein und liegt nur bei niedrigen und hohen Temperaturen tiefer. Harding *et al.* [42] führen die gute Übereinstimmung im mittleren Temperaturbereich auf Kompensationseffekte des DMBE IV-Potentials zurück, welches eine zu schwache Anziehung bei H–OO-Abständen $r \gtrsim 5{,}5\,a_0$ und eine zu starke Anziehung bei $r \lesssim 5{,}5\,a_0$ zeigt. Die zu schwache Anziehung bei noch kleineren Abständen auf dem Minimalenergiepfad machen sie verantwortlich für zu niedrige Werte von k_{cap} bei hohen Temperaturen. Marques und Varandas [43] wiederum führen die Unterschiede auf Mängel in den Basissätzen und Einflüsse der Potentialfläche außerhalb des Pfades minimaler Energie zurück. Da bisher der Hochdruckgrenzwert von Reaktion R1.1 nur bei einer Temperatur ($T = 298\,\mathrm{K}$) experimentell bestimmt wurde [25], ist es schwer, Aussagen über die Genauigkeit der in Ref. [39, 40] berechneten Potentialhyperflächen zu machen. Experimentelle Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit der Hochdruckgeschwindigkeitskonstanten der Rekombinationsreaktion von atomarem Wasserstoff mit Sauerstoffmolekülen, wie sie in dieser Arbeit durchgeführt wurden, sind also von besonderer Bedeutung für die Klärung dieser offenen Fragen. Zudem bedürfen die bisher vorgenommenen theoretischen Berechnungen einer experimentellen Bestätigung, um die Grenzen der Modelle und Methoden abzustecken.

Kapitel 3

Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen vorgestellt, die für das Verständnis der Druck- und Temperaturabhängigkeit von Radikal-Rekombinationsreaktionen notwendig sind. Die Grundlagen lassen sich in drei Teile gliedern:

1. Im ersten Abschnitt wird die Art des Rekombinationsmechanismus behandelt. Es werden zwei verschiedene Mechanismen vorgestellt, der Energietransfer- und der Radikal-Komplex-Mechanismus.

2. Im zweiten und dritten Abschnitt werden weitere Effekte, die den Verlauf der Falloff-Kurven beeinflussen können, besprochen. Dazu zählen der Einfluß der Diffusion und die Beteiligung elektronisch angeregter Zustände.

3. Im vierten Abschnitt werden verschiedene Theorien und Modelle zur Berechnung bzw. Abschätzung von Geschwindigkeitskonstanten diskutiert.

3.1 Rekombinationsmechanismen

Rekombinationsreaktionen, wie die in dieser Arbeit untersuchte Reaktion R1.1, laufen nach folgender Bruttoreaktionsgleichung ab:

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \rightleftharpoons \mathrm{AB}^* \rightarrow \mathrm{AB} \ .$$

Im folgenden werden zwei Rekombinationsmechanismen vorgestellt, der Energietransfer(ET)- und der Radikalkomplex(RK)-Mechanismus. Diese unterscheiden sich in der Art der Stabilisierung des angeregten Komplexes AB^*.

3.1.1 Energietransfer-Mechanismus

Der ET-Mechanismus basiert auf dem 1921 von Lindemann und Christiansen [44, 45] vorgeschlagenen Modell für die Druckabhängigkeit unimolekularer Reaktionen. Dabei bilden die beiden Reaktanden A und B zuerst einen schwingungsangeregten Komplex AB*, der dann durch Stöße mit dem Badgas M zum Produktmolekül AB desaktivert werden kann oder zurück zu den Edukten zerfällt.

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \xrightarrow{k_1} \mathrm{AB}^* \tag{R3.1}$$

$$\mathrm{AB}^* \xrightarrow{k_{-1}} \mathrm{A} + \mathrm{B} \tag{R3.2}$$

$$\mathrm{AB}^* + \mathrm{M} \xrightarrow{k_2} \mathrm{AB} + \mathrm{M} \tag{R3.3}$$

Damit ergibt sich die Bildungsgeschwindigkeit von AB zu

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{AB}]}{\mathrm{d}t} = k_2[\mathrm{AB}^*][\mathrm{M}] \ . \tag{3.1}$$

Geht man von einer quasistationären Konzentration von AB* aus, so erhält man

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{AB}^*]}{\mathrm{d}t} = k_1[\mathrm{A}][\mathrm{B}] - k_{-1}[\mathrm{AB}^*] - k_2[\mathrm{AB}^*][\mathrm{M}] \stackrel{!}{=} 0 \tag{3.2}$$

$$\text{mit} \quad [\mathrm{AB}^*] = \frac{k_1[\mathrm{A}][\mathrm{B}]}{k_{-1} + k_2[\mathrm{M}]} \ . \tag{3.3}$$

Damit folgt für die Geschwindigkeitskonstante der Rekombination

$$k_{\mathrm{rec}} \equiv \frac{1}{[\mathrm{A}][\mathrm{B}]} \cdot \frac{\mathrm{d}[\mathrm{AB}]}{\mathrm{d}t} = k_1 \cdot \frac{k_2[\mathrm{M}]}{k_{-1} + k_2[\mathrm{M}]} \ . \tag{3.4}$$

Aus dieser Geschwindigkeitskonstante lassen sich zwei Grenzwerte ableiten, der Niederdruckgrenzwert k_0 für $[\mathrm{M}] \to 0$ und der Hochdruckgrenzwert k_∞ für $[\mathrm{M}] \to \infty$. Im Niederdruckbereich ($k_{-1} \gg k_2[\mathrm{M}]$) finden sehr wenig Stöße mit dem Badgas statt, und das Gleichgewicht von Assoziation R3.1 und Dissoziation R3.2 kann sich einstellen. Die Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante wird proportional zur Badgasdichte:

$$\lim_{[\mathrm{M}]\to 0} k_{\mathrm{rec}} = k_{\mathrm{rec},0} = \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot k_2[\mathrm{M}] \ . \tag{3.5}$$

Die Geschwindigkeitskonstante k_2 ist von der Stoßeffizienz des Badgases abhängig. Also ist auch $k_{\mathrm{rec},0}$ für jedes Badgas M verschieden. Bei hohen Dichten ist die Stoßfrequenz so groß, daß die Bildung von AB* geschwindigkeitsbestimmend wird. Im Hochdruckgrenzfall ($k_2[\mathrm{M}] \gg k_{-1}$) ergibt sich:

$$\lim_{[\mathrm{M}]\to\infty} k_{\mathrm{rec}} = k_{\mathrm{rec},\infty} = k_1 \ . \tag{3.6}$$

Bei hohen Drücken wird die Geschwindigkeitskonstante sowohl vom Badgas als auch von der Dichte unabhängig und aus einer Reaktion 3. Ordnung wird bei hohen Drücken eine Reaktion 2. Ordnung. Im Übergangsgebiet lassen sich die Grenzwerte zu einer Gleichung für k_{rec} kombinieren:

$$k_{\mathrm{rec}} = \frac{k_{\mathrm{rec},0} \cdot k_{\mathrm{rec},\infty}}{k_{\mathrm{rec},0} + k_{\mathrm{rec},\infty}} \ . \tag{3.7}$$

Diese Gleichung wird auch als Lindemann-Hinshelwood-Gleichung [46] und das Übergangsgebiet als „Falloff“-Bereich bezeichnet. Division von Gleichung *3.7* durch k_∞ führt zu einer „reduzierten Form“ der Rekombinationsgeschwindigkeitskonstanten:

$$\frac{k_{\mathrm{rec}}}{k_{\mathrm{rec},\infty}} = \frac{k_{\mathrm{rec},0}/k_{\mathrm{rec},\infty}}{1 + k_{\mathrm{rec},0}/k_{\mathrm{rec},\infty}} \ . \tag{3.8}$$

Abweichungen von Gleichung *3.8* werden in Abschnitt 3.4 diskutiert.

3.1.2 Radikal-Komplex-Mechanismus

Der Radikal-Komplex-Mechanismus wurde erstmals 1932 von Kimball [47] formuliert und von Porter [48, 49] detaillierter untersucht. Bei diesem Mechanismus bilden die beteiligten Moleküle A und B van-der-Waals-Komplexe mit dem Badgas M. Die Stabilisierung des Produkts erfolgt nicht durch Energietrans-

fer auf das Badgas, sondern durch Dissoziation des van-der-Waals-Komplexes. Folgende Teilreaktionen lassen sich formulieren:

$$\mathrm{A} + \mathrm{M} \xrightarrow{k_3} \mathrm{AM} \tag{R3.4}$$

$$\mathrm{AM} \xrightarrow{k_{-3}} \mathrm{A} + \mathrm{M} \tag{R3.5}$$

$$\mathrm{B} + \mathrm{M} \xrightarrow{k_4} \mathrm{BM} \tag{R3.6}$$

$$\mathrm{BM} \xrightarrow{k_{-4}} \mathrm{B} + \mathrm{M} \tag{R3.7}$$

$$\mathrm{AM} + \mathrm{B} \xrightarrow{k_5} \mathrm{AB} + \mathrm{M} \tag{R3.8}$$

$$\mathrm{BM} + \mathrm{A} \xrightarrow{k_6} \mathrm{AB} + \mathrm{M} \tag{R3.9}$$

$$\mathrm{AM} + \mathrm{BM} \xrightarrow{k_7} \mathrm{AB} + 2\,\mathrm{M}\ . \tag{R3.10}$$

Die unkomplexierten Reaktanden A und B stehen im Gleichgewicht mit den Komplexen AM und BM. Diese Komplexe können entweder wieder zerfallen oder miteinander bzw. mit einem unkomplexierten Reaktionspartner reagieren und das Produkt AB bilden. Dabei wird die freiwerdende Bindungsenergie durch Abspaltung des Komplexierungspartners M abgegeben. Dieser Mechanismus wird auch als „Chaperon“-Mechanismus bezeichnet (engl.: *chaperon* = Anstandsdame, die den Reaktanden zu seinem Partner begleitet und nach erfolgter Verbindung verschwindet).

Unter Annahme der Quasistationarität vom AM und BM ergibt sich folgender Ausdruck:

$$k_{\mathrm{rec}} = \frac{(K_{\mathrm{A}}k_5 + K_{\mathrm{B}}k_6)[\mathrm{M}] + K_{\mathrm{A}}K_{\mathrm{B}}k_7[\mathrm{M}]^2}{1 + (K_{\mathrm{A}} + K_{\mathrm{B}})[\mathrm{M}] + K_{\mathrm{A}}K_{\mathrm{B}}[\mathrm{M}]^2} \tag{3.9}$$

$$\text{mit} \quad K_{\mathrm{A}} = \frac{k_3}{k_{-3}} \quad \text{und} \quad K_{\mathrm{B}} = \frac{k_4}{k_{-4}}\ .$$

Analog zum ET-Mechanismus ist auch hier die Geschwindigkeitskonstante bei niedrigen Drücken proportional zur Badgasdichte [M]:

$$\lim_{[\mathrm{M}]\to 0} k_{\mathrm{rec}} = k_{\mathrm{rec},0} = (K_{\mathrm{A}}k_5 + K_{\mathrm{B}}k_6)[\mathrm{M}]\ , \tag{3.10}$$

während bei hohen Drücken praktisch alle Reaktionspartner komplexiert sind und sich ein dichteunabhängiger Wert ergibt:

$$\lim_{[\mathrm{M}]\to \infty} k_{\mathrm{rec}} = k_{\mathrm{rec},\infty} = k_7\ . \tag{3.11}$$

Dieser Hochdruckgrenzwert ist aber im Gegensatz zum Energie-Transfer-Mechanismus (vgl. Abschn. 3.1.1) vom Badgas M abhängig. Zur Abschätzung der Komplexgleichgewichtskonstanten K_A und K_B aus Lennard-Jones-Parametern wurde von Bunker und Davidson folgender Ausdruck hergeleitet [50]:

$$K_\mathrm{eq} = \sqrt{\pi}\left(\frac{\varepsilon_\mathrm{LJ}}{k_\mathrm{B}T}\right)^{3/2}\left(\frac{8}{3}+\frac{32\varepsilon_\mathrm{LJ}}{45k_\mathrm{B}T}\right)\sigma_\mathrm{LJ}^3 \tag{3.12}$$

mit

ε_LJ : Bindungsenergie des van-der-Waals-Clusters

σ_LJ : Stoßdurchmesser

Neuere Studien von Schwarzer und Teubner [51] haben ergeben, daß die Bunker-Davidson-Gleichung *3.12* modifiziert werden muß, um realistische Ergebnisse zu erhalten. Schwarzer und Teubner haben die radiale Verteilungsfunktion in der Gasphase in Beiträge zerlegt, die von gebundenen Zuständen und von streuenden Stößen herrühren, und damit eine Gleichung für K_eq hergeleitet.

3.1.3 Kombination von ET- und RK-Mechanismus

Die in den letzten beiden Abschnitten 3.1.1 und 3.1.2 vorgestellten Reaktionsmechanismen können bei jeder Rekombinationsreaktion auftreten. Wie stark die Rekombinationsgeschwindigkeit von den einzelnen Mechanismen beeinflußt wird, hängt von den Geschwindigkeiten der Elementarreaktionen und der Stärke der vorgelagerten Gleichgewichte ab. Die beiden genannten Mechanismen bilden ein System von Parallelreaktionen, so daß die Gesamtgeschwindigkeit sich aus der Summe der Einzelgeschwindigkeiten berechnet:

$$k_\mathrm{rec} = k_\mathrm{rec}^\mathrm{ET} + k_\mathrm{rec}^\mathrm{RK} \tag{3.13}$$

Je nach den Verhältnissen von $k_\mathrm{rec,0}^\mathrm{ET}$ zu $k_\mathrm{rec,0}^\mathrm{RK}$ und $k_\mathrm{rec,\infty}^\mathrm{ET}$ zu $k_\mathrm{rec,\infty}^\mathrm{RK}$ ergeben sich verschiedene Verläufe der Gesamtrekombinationsgeschwindigkeit. Die Kurvenform reicht dabei von einer nur leicht verbreiterten Falloff-Kurve über einen im Zentrum gestreckten Verlauf bis hin zu einer S-förmigen Kurve. Einige Beispiele sind zur Veranschaulichung in Abb. 3.1 abgebildet.

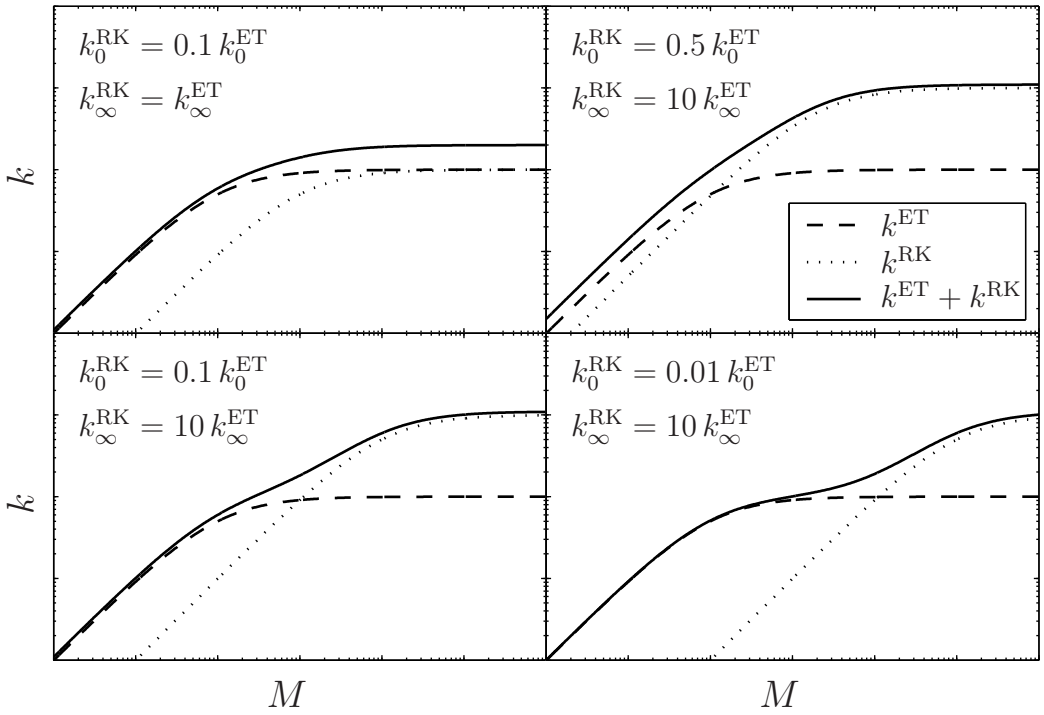

Abbildung 3.1: Kombination aus Energie-Transfer-Mechanismus und Radikal-Komplex-Mechanismus

3.2 Diffusionskontrollierte Kinetik

Bei niedrigen Drücken werden Rekombinationsreaktionen im wesentlichen von der Desaktivierungsgeschwindigkeit des aktivierten Komplexes bestimmt, welche proportional zur Badgasdichte ist. Mit steigendem Druck wird die Diffusion zunehmend geschwindigkeitsbestimmend, weil die Zeit, die die Teilchen benötigen bis sie einander begegnen, größer als die Reaktionszeit und die Desaktivierungszeit ist. Man nennt eine Reaktion dann diffusionskontrolliert.

Die Geschwindigkeit diffusionskontrollierter Reaktionen k_{diff} kann mit einer von Smoluchowski aufgestellten Gleichung berechnet werden [52, 53]:

$$k_{\mathrm{diff}} = 4\pi R D \alpha_{\mathrm{spin}} \ . \tag{3.14}$$

In dieser Gleichung ist R der Kontakt-Abstand, also der Abstand, unterhalb dessen die Reaktion stattfindet. Dieser wurde häufig aus den Lennard-Jones-Stoßdurchmessern σ der Reaktionspartner abgeschätzt [54, 55]

$$R \approx \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{\sqrt{2}} \ . \tag{3.15}$$

Diese Methode ist in letzter Zeit aber sehr umstritten. Sinnvoller erscheint es, R aus dem thermisch gemittelten Einfangquerschnitt $\langle\sigma\rangle$ im Hochdruckgrenzfall zu ermitteln [56–58]:

$$R = \sqrt{\frac{\langle\sigma\rangle}{\pi}} = \left(\frac{1}{\pi f}\frac{k^{\mathrm{ET}}_{\mathrm{rec},\infty}}{\alpha_{\mathrm{spin}}}\sqrt{\frac{\pi\mu}{8k_{\mathrm{B}}T}}\right)^{1/2} \ . \tag{3.16}$$

Dabei ist der formalkinetische Faktor f gleich $1/2$ für identische und 1 für verschiedene Reaktanden, μ die reduzierte Masse der zwei Radikale und α_{spin} der effektive elektronische Entartungsfaktor (vgl. Abschnitt 3.3). In Gleichung *3.14* ist D der effektive Diffusionskoeffizient der kombinierenden Spezies im Badgas. Solche Diffusionskoeffizienten sind i. allg. unbekannt. Im mittleren Dichtebereich können diese weder aus dem Niederdruckbereich mit Hilfe der Chapman-Enskog-Theorie [59] noch aus der flüssigen Phase mit der Stokes-Einstein-Beziehung [60] extrapoliert werden, weil in beiden Fällen D überschätzt würde [61]. Wie in Ref. [58] wird zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten die semiempirische Methode von Liu und Ruckenstein angewendet [62, 63]. Sie entwickelten eine Gleichung für den Tracer-Diffusionskoeffizienten von Lennard-Jones-Flüssigkeiten und erweiterten diese um einen Rotations-Translations-Kopplungsfaktor A_{D}, um die verringerte Diffusion nicht-sphärischer Moleküle zu berücksichtigen. Diese Gleichung

$$D_{\mathrm{AM}} = A_{\mathrm{D}} \cdot D^{\mathrm{LJ}}_{\mathrm{AM}}\left(\varrho^*, T^*, \sigma^{\mathrm{eff}}_{\mathrm{AM}}, \varepsilon^{\mathrm{eff}}_{\mathrm{AM}}\right) \tag{3.17}$$

ist abhängig von den Lennard-Jones-Parametern $\sigma^{\mathrm{eff}}_{\mathrm{AM}}$ und $\varepsilon^{\mathrm{eff}}_{\mathrm{AM}}$ sowie der reduzierten Dichte $\varrho^* = \varrho(\sigma^{\mathrm{eff}}_{\mathrm{M}})^3$ und Temperatur $T^* = k_{\mathrm{B}}T/\varepsilon^{\mathrm{eff}}_{\mathrm{M}}$. Im Übergangsbereich von niedrigen Dichten zur Diffusionskontrolle können die Geschwindigkeitskonstanten k_{rec} und k_{diff} zur beobachtbaren Geschwindigkeitskonstanten k_{obs} kombiniert werden [55]

$$\frac{1}{k_{\mathrm{obs}}} = \frac{1}{k_{\mathrm{rec}}} + \frac{1}{k_{\mathrm{diff}}} \ . \tag{3.18}$$

3.3 Reaktion unter Beteiligung elektronisch angeregter Zustände

Neben dem Radikal-Komplex-Mechanismus kann noch ein weiterer Effekt der molekularen Dynamik betrachtet werden. Wenn sich zwei Radikale annähern und ein Radikalpaar bilden, dann hängt die Kombinationswahrscheinlichkeit, mit der das Produkt im elektronischen Grundzustand gebildet wird, von der elektronischen Spinmultiplizität des Radikalpaars ab.

Wenn sich z. B. zwei Radikale im Dublett-Zustand treffen ($^2\mathrm{A} + ^2\mathrm{B}$), so werden aufgrund der Spinerhaltung nur 25 % der Begegnungspaare das Singulett-Produkt bilden, während 75 % in einen höheren elektronischen, oft repulsiven, Triplettzustand kombinieren und wieder zerfallen. Es wird dann eine elektronische Kombinationswahrscheinlichkeit von $\alpha_{\mathrm{spin}} = 1/4$ angenommen. Die Kombinationswahrscheinlichkeit wird auch spin-statistischer Faktor [58] oder elektronischer Entartungsfaktor [64] genannt.

Im Fall von Reaktion R1.1 reagieren ein Dublett-Radikal und ein Triplett-Radikal zu einem Dublett-Radikal $\left(\mathrm{H}\left(^2\mathrm{S}_{1/2}\right) + \mathrm{O}_2\left(^3\Sigma_{\mathrm{g}}^-\right) \rightarrow \mathrm{HO}_2^*\left(^2\mathrm{A}''\right)\right)$ [32]. In diesem Fall entstehen aus 6 (2×3) möglichen Radikalpaaren nur 2 mögliche Produktzustände, und es ergibt sich $\alpha = 1/3$ [40]. Analog verhält es sich bei den Reaktionen $\mathrm{O} + \mathrm{NO} \rightarrow \mathrm{NO}_2$ [64] und $\mathrm{O} + \mathrm{NO}_2 \rightarrow \mathrm{NO}_3$ [65]. Der spin-statistische Faktor α kann außerdem auch eine Druckabhängigkeit zeigen, weil mit steigendem Druck die Stoßfrequenzen zunehmen und die Komplexierung des Begegnungspaares steigt. Dies erhöht die Wahrscheinlichkeit einer stoßinduzierten elektronischen Spinumkehr („Löschung“), also einem Wechsel der Potentialfläche (ISC, ***i**nter **s**ystem **c**rossing*).

3.4 Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten unimolekularer Reaktionen

In diesem Abschnitt sollen Theorien und Modelle zur Berechnung unimolekularer Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten vorgestellt werden. Die diskutierten Modelle werden sowohl auf unimolekulare Dissoziationsreaktionen als auch auf

die entsprechenden Rückreaktionen, die Rekombinationsreaktionen, angewendet.

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \underset{k_{\mathrm{diss}}}{\overset{k_{\mathrm{rec}}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{AB} \tag{R3.11}$$

3.4.1 Das grundlegende Reaktionsschema

Dieses bereits in Abschnitt 3.1.1 als Energietransfer-Mechanismus vorgestellte Reaktionsschema soll hier noch einmal genauer betrachtet werden. Solch ein Mechanismus eines Rekombinations-Dissoziations-Sytems kann im einfachsten Fall durch eine Assoziations-/Dissoziations- und Stoßdesaktivierungs-/Stoßaktivierungs-Sequenz charakterisiert werden:

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{AB}^* \tag{R3.12}$$

$$\mathrm{AB}^* + \mathrm{M} \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} \mathrm{AB} + \mathrm{M} \tag{R3.13}$$

Wie schon in Abschnitt 3.1.1 gezeigt, ergibt sich unter Annahme der Quasistationarität von $[\mathrm{AB}^*]$ für die Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante k_{rec}:

$$k_{\mathrm{rec}} \equiv \frac{1}{[\mathrm{A}][\mathrm{B}]} \cdot \frac{\mathrm{d}[\mathrm{AB}]}{\mathrm{d}t} = k_1 \cdot \frac{k_2[\mathrm{M}]}{k_{-1} + k_2[\mathrm{M}]} \ . \tag{3.4}$$

Analog ergibt sich für die Dissoziatonsgeschwindigkeitskonstante k_{diss}:

$$k_{\mathrm{diss}} \equiv \frac{1}{[\mathrm{AB}]} \cdot \frac{\mathrm{d}[\mathrm{AB}]}{\mathrm{d}t} = k_{-2} \cdot \frac{k_{-1}[\mathrm{M}]}{k_{-1} + k_2[\mathrm{M}]} \ . \tag{3.19}$$

Die Gleichungen *3.4* und *3.19* gelten nur während der Anfangsphase der Reaktion, wenn die jeweilige Rückreaktion noch vernachlässigbar ist. Das Verhältnis von k_{rec} und k_{diss} ist gegeben als

$$\frac{k_{\mathrm{rec}}}{k_{\mathrm{diss}}} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} k_{-2}} \ . \tag{3.20}$$

Gemäß dem Prinzip des detaillierten Gleichgewichts entspricht dies, zumindest in erster Näherung, der Gleichgewichtskonstanten K_{eq}

$$\frac{k_{\mathrm{rec}}}{k_{\mathrm{diss}}} \simeq \left(\frac{[\mathrm{AB}]}{[\mathrm{A}][\mathrm{B}]} \right)_{\mathrm{eq}} = K_{\mathrm{eq}} \ . \tag{3.21}$$

Analog zu den Gleichungen *3.5* und *3.6* ergeben sich für die Grenzwerte der Geschwindigkeitskonstanten der Dissoziation

$$\lim_{[\mathrm{M}]\to 0} k_{\mathrm{diss}} = k_{\mathrm{diss},0} = k_{-2}[\mathrm{M}] \quad \text{und} \tag{3.22}$$

$$\lim_{[\mathrm{M}]\to \infty} k_{\mathrm{diss}} = k_{\mathrm{diss},\infty} = \frac{k_{-2}}{k_2} \cdot k_{-1} \ . \tag{3.23}$$

Die Geschwindigkeitskonstante der Dissoziation wird also auch, analog zur Rekombination, bei hohen Drücken sowohl vom Badgas als auch von der Dichte unabhängig, und aus einer Reaktion 2. Ordnung bei niedrigen Drücken wird eine Reaktion 1. Ordnung.

Der „Falloff“-Bereich zwischen den beiden Grenzwerten läßt sich auch bei der Dissoziation in Form einer Kombination aus $k_{\mathrm{diss},0}$ und $k_{\mathrm{diss},\infty}$ darstellen

$$k_{\mathrm{diss}} = \frac{k_{\mathrm{diss},0} \cdot k_{\mathrm{diss},\infty}}{k_{\mathrm{diss},0} + k_{\mathrm{diss},\infty}} \tag{3.24}$$

und in eine „reduzierte Form“ umwandeln:

$$\frac{k_{\mathrm{diss}}}{k_{\mathrm{diss},\infty}} = \frac{k_{\mathrm{diss},0}/k_{\mathrm{diss},\infty}}{1 + k_{\mathrm{diss},0}/k_{\mathrm{diss},\infty}} \ . \tag{3.25}$$

Dabei ist die verwendete „Druckskala“ [66] in den Gleichungen *3.8* und *3.25* gleich:

$$\frac{k_{\mathrm{diss},0}}{k_{\mathrm{diss},\infty}} = \frac{k_2[\mathrm{M}]}{k_{-1}} = \frac{k_{\mathrm{rec},0}}{k_{\mathrm{rec},\infty}} \ . \tag{3.26}$$

In der reduzierten Darstellung kommen also die Falloff-Kurven von Dissoziation und Rekombination aufeinander zu liegen und werden unabhängig von den spezifischen Eigenschaften einer Reaktion. Es läßt sich also verallgemeinert darstellen:

$$\frac{k}{k_\infty} = \frac{k_0/k_\infty}{1 + k_0/k_\infty} \ . \tag{3.27}$$

Den Druck, an dem $k_0 = k_\infty$ gilt, nennt man auch Zentraldruck. An diesem Punkt erreicht k gerade 50 % von k_∞:

$$\frac{k}{k_\infty} = \frac{1}{2} \quad \text{für} \quad k_0([\mathrm{M}]_{\mathrm{cent}}) = k_\infty \ . \tag{3.28}$$

$$[\mathrm{M}]_{\mathrm{cent}} = \text{Badgasdichte beim Zentraldruck}$$

Tatsächlich wird dieser Wert aber i. allg. nicht erreicht, sondern unterschritten. Es zeigte sich, daß sich das Falloff-Verhalten vieler Reaktionen nicht durch Gleichung *3.27* beschreiben läßt. Vielmehr ist der Übergang vom Niederdruck- zum Hochdruckbereich „breiter“ als vorhergesagt. Dafür gibt es mehrere Gründe:

1. Der Assoziations- und der Dissoziationsschritt R3.12 sind sowohl energie- als auch drehmomentabhängig, so daß spezifische mikrokanonische Geschwindigkeitskonstanten $k(E, J)$ angewendet werden müssen.
2. Der Energietransferschritt R3.13 verläuft nicht, wie von Lindemann angenommen, in einem Schritt, sondern über mehrere Stufen mit Hilfe schwacher Stöße.
3. Die Quasistationaritätsbedingung für $[\mathrm{AB}^*]$ ist nicht immer erfüllt.
4. Der Einfluß des Potentials, welches der Reaktion zugrunde liegt, wird nicht berücksichtigt.

Um die beiden erstgenannten Effekte zu berücksichtigen, nutzt man mikroskopische Geschwindigkeitskonstanten. Für die Assoziation und Dissoziation R3.12 werden energieabhängige Geschwindigkeitskonstanten $k(E)$ verwendet, die die Reaktion aus einem Zustand der Energie E zu den Produkten charakterisieren. Für den Stoßenergietransfer R3.13 werden bimolekulare Geschwindigkeitskonstanten $k(E', E)$ genutzt, welche die Geschwindigkeit des Übergangs von einer Energie E zu einer Energie E' angeben. Man kann nun eine Mastergleichung für eine unimolekulare Dissoziationsreaktion aufstellen [67]:

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}[\mathrm{AB}(E,t)]}{\mathrm{d}t} &= \int_0^\infty k(E,E')[\mathrm{M}][\mathrm{AB}(E',t)]\mathrm{d}E' \\ &\quad - \int_0^\infty k(E',E)[\mathrm{M}][\mathrm{AB}(E,t)]\mathrm{d}E' - k(E)[\mathrm{AB}(E,t)]\ .\end{aligned} \tag{3.29}$$

Diese Gleichung läßt sich auch mit Populationen $g(E)$, Stoßübergangswahrscheinlichkeiten $P(E', E)$ und Stoßfrequenzen $Z(E)$ darstellen:

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}g(E,t)}{\mathrm{d}t} - k\cdot g(E,t) &= [\mathrm{M}]\int_0^\infty [Z(E')P(E,E')g(E',t) \\ &\quad - Z(E)P(E',E)g(E,t)]\mathrm{d}E' - k(E)g(E,t)\ .\end{aligned} \tag{3.30}$$

In dieser Gleichung ist k die Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung der unimolekularen Reaktion

$$k = -\frac{1}{[\mathrm{AB}(t)]}\frac{\mathrm{d}[\mathrm{AB}(t)]}{\mathrm{d}t} = \int_0^\infty g(E)k(E)\mathrm{d}E \ . \tag{3.31}$$

Um die Zeitabhängigkeit zu eliminieren, wird die Mastergleichung als quasistationär behandelt

$$\frac{\mathrm{d}g(E,t)}{\mathrm{d}t} = 0 \ . \tag{3.32}$$

Die zeitunabhängige Mastergleichung folgt dann aus Gleichung *3.30* [68]

$$\begin{aligned} -k \cdot g(E) = [\mathrm{M}] \int_0^\infty & [Z(E')P(E,E')g(E') \\ & - Z(E)P(E',E)g(E)]\mathrm{d}E' - k(E)g(E) \ . \end{aligned} \tag{3.33}$$

Bei hohen Drücken geht die Besetzung $g(E)$ in die Gleichgewichts-(Boltzmann-)besetzung über. Wenn E_0 die kritische Energie der Reaktion bezeichnet ($k(E < E_0) = 0$), dann folgt

$$k([\mathrm{M}] \to \infty) = k_\infty = \int_{E_0}^\infty f(E)k(E)\mathrm{d}E \ . \tag{3.34}$$

Bei niedrigen Drücken ergibt sich die Mastergleichung zu

$$-k_0 g(E) = -[\mathrm{M}]Z(E)g(E) + [\mathrm{M}] \int_0^{E_0} Z(E')P(E,E')g(E')\mathrm{d}E' \ . \tag{3.35}$$

Zur Berechnung von k_0 und k_∞ unimolekularer Dissoziationsreaktionen und Rekombinationsreaktionen sei auf weiterführende Literatur verwiesen [67–73]. Um die Gleichungen *3.33* und *3.35* lösen zu können, wäre eine detaillierte Kenntnis der Stoßübergangswahrscheinlichkeiten $P(E',E)$ und der Besetzungsgrade $g(E)$ notwendig. Außerdem wird in den verwendeten Mastergleichungen die Drehimpulsabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten $k(E,J)$ noch nicht berücksichtigt. Diese sind aber in Messungen nur schwer zugänglich. Wie schon dargelegt, sollten sich die reduzierten Falloff-Kurven verschiedener unimolekularer Reaktionen nach dem Lindemann-Modell gleichen. Um die Abweichungen

von diesem Modell zu berücksichtigen, muß die Falloff-Gleichung *3.27* modifiziert werden. Zu diesem Zweck wurde von Troe ein „Verbreiterungsfaktor“ F eingeführt [74]:

$$\frac{k_{\text{rec}}}{k_\infty} = \frac{k_0/k_\infty}{1 + k_0/k_\infty} F \ . \tag{3.36}$$

Dieser Verbreiterungsfaktor ist abhängig vom Verhältnis $x = k_0/k_\infty$. Durch Analyse vieler Falloff-Kurven und Annahme eines Stufenmodells für den Energietransfer wurde von Troe [74, 75] ein einfacher Ausdruck für den Verbreiterungsfaktor $F(x)$ entwickelt, der nur noch vom Faktor F_{cent} abhängt, welcher das Verhältnis aus realer Falloff-Kurve und Lindemann-Kurve beim Zentraldruck angibt:

$$\begin{aligned} F(x) &= F_{\text{cent}}^{\left\{1 + \left[\frac{\log x}{N}\right]^2\right\}^{-1}} \\ \text{mit} \quad \frac{k_{\text{rec}}}{k_\infty} &= \frac{1}{2} \cdot F_{\text{cent}} \quad \text{für} \quad k_0([\text{M}]_{\text{cent}}) = k_\infty \\ \text{und} \quad N &= 0{,}75 - 1{,}27 \log F_{\text{cent}} \ . \end{aligned} \tag{3.37}$$

Diese Näherung gilt für nicht zu hohe Temperaturen. Bei höheren Temperaturen steigt die Breite und Asymmetrie der Falloff-Kurven. Unter Berücksichtigung der verringerten Stoßeffektivität durch schwache Stöße ergibt sich [68]:

$$F(x) = F_{\text{cent}}^{\left\{1 + \left[\frac{\log x + c}{N - d(\log x + c)}\right]^2\right\}^{-1}} \tag{3.38}$$

mit $c = -0{,}4 - 0{,}67 \log F_{\text{cent}}$, $N = 0{,}75 - 1{,}27 \log F_{\text{cent}}$ und $d = 0{,}14$.
F_{cent} kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen. Für $F_{\text{cent}} = 1$ erhält man den Lindemann-Hinshelwood-Ausdruck *3.27*, ist F_{cent} sehr klein, so wird der Übergang sehr „breit“. In Abb. 3.2 sind zur besseren Vorstellung einige Falloff-Kurven mit unterschiedlichen Werten für F_{cent} bei gleichen Werten für k_0 und k_∞ aufgetragen. Die Berechnung von F_{cent} wurde in den Referenzen [68,74,75] ausführlich besprochen und soll hier nicht näher erläutert werden.

3.4.2 Die Theorie des Übergangszustandes

Evans, Polanyi [76] und Eyring [77] entwickelten eine Theorie, die sich weniger mit den dynamischen Prozessen unimolekularer Reaktionen beschäftigt,

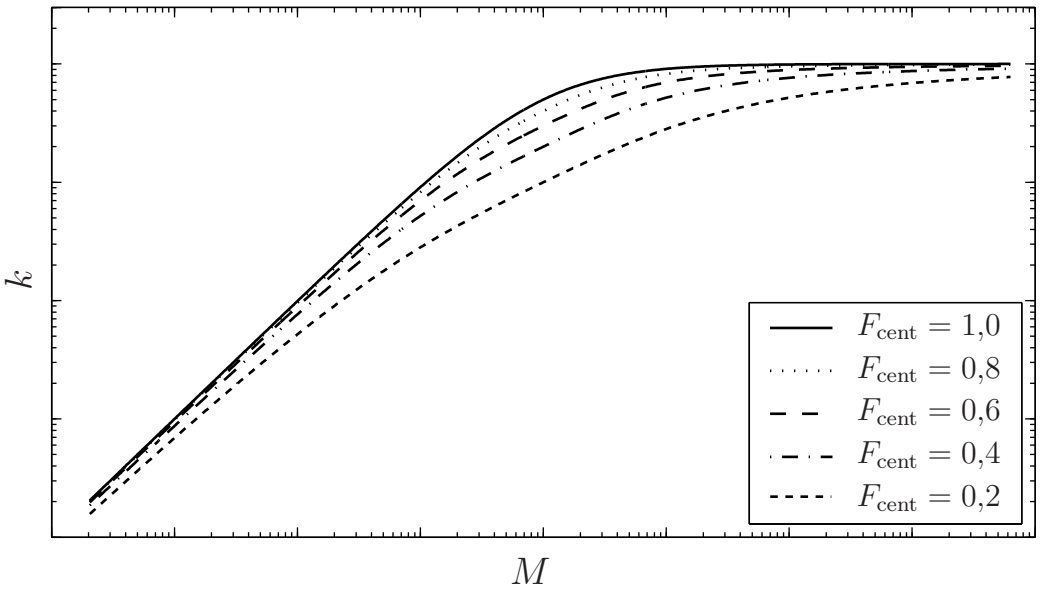

Abbildung 3.2: Falloff-Kurven nach Gleichung *3.37* mit verschiedenen F_{cent}

sondern vielmehr auf rein statistischen Überlegungen beruht. Die Theorie des Übergangszustandes (TST, ***t**ransition **s**tate **t**heory*) nutzt die Eigenschaften der Reaktanden (Schwingungsfrequenzen, Rotationskonstanten usw.) und des Übergangszustandes (auch als aktivierter Komplex oder kritische Konfiguration bezeichnet), um Reaktionsgeschwindigkeiten zu ermitteln. Die Geschwindigkeitskonstante einer unimolekularen Reaktion entspricht bei der TST der Geschwindigkeit, mit der sich die angeregten Eduktmoleküle durch den Übergangszustand bewegen. Der Übergangszustand ist der Sattelpunkt auf der Reaktionskoordinate zwischen Reaktanden und Produkten, und die Reaktionskoordinate ist eine krummlinige Koordinate, die i. allg. dem Pfad der minimalen Energie entspricht, der von den Edukten zu den Produkten führt. Die wichtigsten Annahmen der TST sind:

- es besteht ein Gleichgewicht zwischen den Reaktanden und dem aktivierten Komplex,
- die Bewegung durch den Übergangszustand erfolgt nur in einer Richtung und kreuzt diesen nur einmal,
- ein innerer Freiheitsgrad des Reaktanden wird zu einem Translationsfreiheitsgrad im aktivierten Komplex

- der Übergangszustand hat einen Freiheitsgrad weniger als die Reaktanden, da er einem Schnitt durch die Potentialhyperfläche senkrecht zur Reaktionskoordinate entspricht.

Für die Hochdruckgeschwindigkeitskonstante ergibt sich:

$$k_{\mathrm{uni},\infty} = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{h}\frac{Q^{\ddagger}}{Q}\exp\left(-\frac{E_0}{k_{\mathrm{B}}T}\right). \tag{3.39}$$

In dieser Gleichung sind $Q^{\ddagger}$ bzw. Q die Zustandssummen des aktivierten Komplexes bzw. des Reaktanden, E_0 ist die Differenz der Nullpunktsenergien von aktiviertem Komplex und Reaktanden. Die TST überschätzt i. allg. die Geschwindigkeitskonstanten unimolekularer Reaktionen. Dies kann in der „***v**ariational **t**ransition **s**tate **t**heory*“ (VTST) vermieden werden, indem bei ungenauer Kenntnis des Übergangszustandes dessen Position optimiert wird und nach dem Minimum von k_{uni} gesucht wird.

3.4.3 Die RRKM-Theorie

Mit der Theorie des Übergangszustandes (TST) lassen sich Geschwindigkeitskonstanten für den Hochdruckgrenzfall, in dem das thermodynamische Gleichgewicht zwischen aktivierten (A^*) und nicht-aktivierten Molekülen (A) eingestellt ist, vorhersagen. Dies ist bei niedrigeren Drücken, aufgrund der geringeren Stoßfrequenz, nicht mehr gegeben. Das System ist nicht in der Lage, die durch eine Dissoziationsreaktion verarmte Besetzung wieder aufzufüllen bzw. die durch eine Rekombinationsreaktion angereicherte Besetzung von angeregten Zuständen zu entvölkern.

Deshalb wurde von Rice [78], Ramsperger [79], Kassel [80, 81] und Markus [82–84] eine Theorie entwickelt, welche die TST auf ein mikrokanonisches Ensemble der angeregten Moleküle (abhängig von der Energie E und dem Gesamtdrehimpuls J) anwendet. Nach ihren Entwicklern wurde diese Theorie auch als RRKM-Theorie bekannt. Analog zur TST wird angenommen, daß auf der Potentialfläche entlang der Reaktionskoordinate ein Punkt existiert, der nach dem Überschreiten nicht wieder gekreuzt wird.

Weiterhin wird angenommen, daß die Umverteilung der Energie, die die Moleküle zur Reaktion benötigen, innerhalb der Moleküle wesentlich schneller erfolgt, als die eigentliche Reaktion. Der verfügbare Phasenraum bei der Energie E wird also statistisch besetzt. Man nennt dies auch die Ergodizitätsbedingung.

Diese bezieht sich nur auf die Energie E, die sich in den aktiven Freiheitsgraden befindet (z. B. eine Schwingung im Reaktanden), und nicht auf die gesamte im Molekül enthaltene Energie. Als aktiv wird ein Freiheitsgrad bezeichnet, wenn er am Energieumverteilungsprozeß teilnimmt, also solche Freiheitsgrade, welche über Kreuzterme im Hamilton-Operator mit der Reaktionskoordinate koppeln und somit Energie für den Bindungsbruch zur Verfügung stellen können. Somit läßt sich die Geschwindigkeitskonstante für den Reaktionsschritt R3.12 als Verhältnis der Zahl der Zustände des aktivierten Komplexes $W^{\ddagger}(E)$ und der Zustandsdichte $\rho(E)$ des Reaktanden ausdrücken:

$$k(E) = \frac{W^{\ddagger}(E)}{h\rho(E)} \ , \tag{3.40}$$

$$W^{\ddagger}(E) = \int_0^{E-E_0} \rho^{\ddagger}(E_+)\mathrm{d}E_+ \ . \tag{3.41}$$

In dieser Gleichung ist E die Energie in den aktiven Moden, $\rho^{\ddagger}(E_+)$ ist die Zustandsdichte am Übergangszustand, und E_0 ist die um die Nullpunktsenergien korrigierte Barriere.

3.4.4 Das statistische Modell der adiabatischen Reaktionskanäle

Die in den vorhergehenden Abschnitten vorgestellten Theorien liefern für viele unimolekulare Reaktionen zufriedenstellende Ergebnisse. Voraussetzung für die Beschreibung einer Reaktion z. B. mit dem RRKM-Modell ist aber, daß die Position des Übergangszustandes auf dem Weg der minimalen Energie zwischen Edukten und Produkten genau bekannt ist. Außerdem müssen die Eigenschaften des Übergangszustandes wie Rotationskonstanten, Schwingungsfrequenzen usw. berechnet oder abgeschätzt werden.

Besitzt die untersuchte Reaktion keine ausgeprägte Barriere, also auch keinen Übergangszustand, so wird die Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten erschwert. Zu den barrierelosen Reaktionen zählen z. B. einfache Bindungsbruch-Reaktionen, Ion-Molekül-Reaktionen oder komplexbildende bimolekulare Reaktionen, bei denen der Einfang der Reaktanden über langreichweitige Wechselwirkungen geschieht und somit keine Aktivierungsenergie benötigt wird.

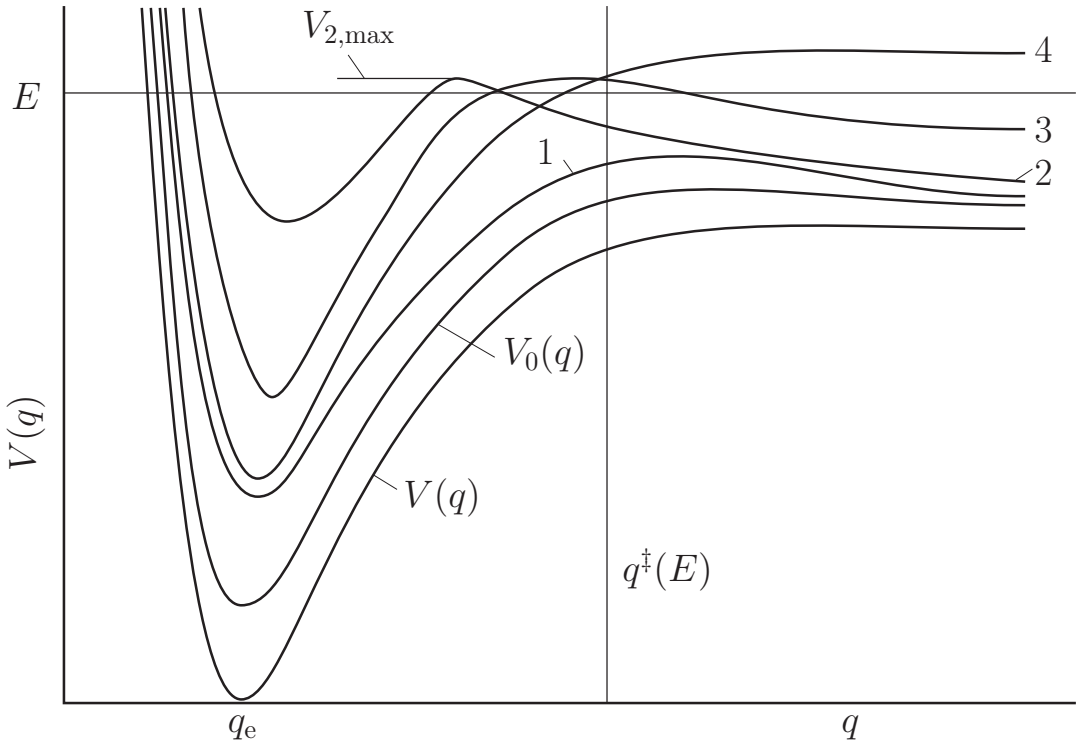

Abbildung 3.3: Adiabatische Potentialkurven

Das Problem der Lokalisierung des Übergangszustandes von Reaktionen ohne ausgeprägte Barriere umgeht das von Quack und Troe entwickelte statistische Modell der adiabatischen Reaktionskanäle (SACM, ***s**tatistical **a**diabatic **c**hannel **m**odel*)[35–37, 85]. Zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten wird eine ähnliche Gleichung wie in der RRKM-Theorie verwendet:

$$k(E,J) = \frac{W^{\neq}(E,J)}{h\rho(E,J)} \ . \tag{3.42}$$

$W^{\neq}(E,J)$ bezeichnet hier aber die Zahl der offenen Reaktionskanäle. Offen ist ein Kanal dann, wenn seine maximale Energie unterhalb der Gesamtenergie E liegt, unabhängig von der Position dieses Energiemaximums entlang der Reaktionskoordinate. Dieses Maximum kann sich z. B. mit zunehmender Rotation verschieben, was bei den Berechnungen nach den Theorien der letzten Abschnitte 3.4.2 und 3.4.3 zu unrealistischen Ergebnissen führen würde.

In Abb. 3.3 sind einige Potentialkurven abgebildet. Darin ist $V(q)$ das rein elektronische Potential und $V_0(q)$ das Potential des niedrigsten Kanals. Nur die

Kanäle 0 und 1 sind bei der Energie E offen, weil sich ihre Maxima unter der Gesamtenergie E befinden.

Die Zahl der offenen Reaktionskanäle $W^{\neq}(E)$

In diesem Modell wird zunächst eine Koordinate als „Reaktionskoordinate“ von den übrigen abgetrennt. Bei dem Übergang von der Ausgangs- zur Produktkonfiguration geht das Spektrum der Zustände der übrigen Koordinaten in das Spektrum der Produktzustände über. Es wird ein Korrelationsdiagramm „adiabatischer Reaktionskanäle“ konstruiert. Dies geschieht dadurch, daß alle die Oszillatoren, die während der Reaktion erhalten bleiben, separiert werden und daß solche Oszillatoren, die während der Reaktion verschwinden, zusammen mit der äußeren Rotation gekoppelt in die verschiedenen Rotationen der Produkte überführt werden. Da die Quantenzahlen der Ausgangs- und Endzustände jeweils genau definiert sind, kann bei der Korrelation die Erhaltung des Gesamtdrehimpulses korrekt berücksichtigt werden. [86]

Die adiabatischen Kanalpotentiale $V_{\mathrm{a}}(q)$, die zur Bestimmung der Anzahl der offenen Kanäle $W^{\neq}(E, J)$ benötigt werden, werden als Summe aus einem Morsepotential $V(q)$ und den Kanaleigenwerten $E_{\mathrm{a}}(q)$ berechnet

$$V_{\mathrm{a}}(q) = V(q) + E_{\mathrm{a}}(q) \ . \tag{3.43}$$

Weil häufig die genaue Form der Kanaleigenwerte nicht bekannt ist, wird eine einfache Interpolation zwischen den Anfangswerten $E_{\mathrm{a}}(q_{\mathrm{e}})$ und den Endwerten $E_{\mathrm{a}}(\infty)$ der Kanalenergien anhand eines Interpolationsparameters α vorgenommen:

$$E_{\mathrm{a}}(q) = E_{\mathrm{a}}(q_{\mathrm{e}}) \cdot e^{-\alpha(q-q_{\mathrm{e}})} + E_{\mathrm{a}}(\infty) \cdot \left(1 - e^{-\alpha(q-q_{\mathrm{e}})}\right) + E_{\mathrm{cent}} \ . \tag{3.44}$$

Darin bezeichnet E_{cent} die Zentrifugalbarriere. Als letztes wird postuliert, daß alle bei einer Energie E offenen Reaktionskanäle statistisch gleich besetzt sind. Schließlich ergibt sich die spezifische Geschwindigkeitskonstante durch Abzählen der Anzahl $W^{\neq}(E, J)$ aller offenen Kanäle nach Gleichung *3.42*.

Die Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten nach dem SAC-Modell ist ein ausgezeichnetes Verfahren, um kinetische Informationen über Reaktionen ohne bzw. mit geringer Aktivierungsenergie zu erhalten. Weiterhin schließt dieses Modell die Lücke zwischen der RRKM-Theorie, die sich für Reaktionen mit starrem Übergangszustand bewährt hat, und der Phasenraumtheorie, die vor

allem für lockere Übergangszustände verwendet wird. Der Interpolationsparameter α dient als Maß für die Beschaffenheit des Übergangszustandes, d. h. ob er eher starr ($\alpha \to 0$) oder locker ($\alpha \to \infty$) ist. Das Modell ist auch in der Lage, inelastische Streuquerschnitte [36] und Produktzustandsverteilungen [37] zu ermitteln.

Berechnung von Zustandsdichten $\rho(E)$

Klassisch läßt sich die Zustandsdichte $\rho(E)$ aus der inversen Laplace-Transformation der Zustandssumme berechnen. Da der Großteil der Zustandsdichte eines polyatomaren Moleküls aus den Schwingungen resultiert, konzentriert sich die Berechnung von Zustandsdichten auf die Schwingungsfreiheitsgrade. Die klassische Zustandssumme Q für ein System von s harmonischen Oszillatoren mit den Frequenzen ν_i ist gegeben als

$$Q = (k_\mathrm{B}T)^n \prod_{i=1}^{s} \left(\frac{1}{h\nu_i}\right) . \tag{3.45}$$

Daraus ergibt sich durch inverse Laplace-Transformation

$$\rho(E) = \prod_{i=1}^{s} \left(\frac{1}{h\nu_i}\right) \frac{E^{s-1}}{(s-1)!} . \tag{3.46}$$

Die Quantisierung wird in dieser klassischen Betrachtung des harmonischen Oszillators völlig außer Acht gelassen. Whitten und Rabinovitch [87] korrigierten Gl. 3.46, indem sie die Nullpunktsenergie E_z mit einbezogen:

$$\rho(E) = \prod_{i=1}^{s} \left(\frac{1}{h\nu_i}\right) \frac{(E + aE_\mathrm{z})^{s-1}}{(s-1)!} . \tag{3.47}$$

Dabei ist a, der Whitten-Rabinovitch-Korrekturfaktor [87, 88], ein empirischer Parameter. Die exakte Schwingungszustandsdichte eines Moleküls läßt sich aus allen möglichen Schwingungsquantenzahlen, die in Einklang mit der Gesamtenergie zu bringen sind, berechnen. Beyer und Swinehart [89] entwickelten einen schnellen Algorithmus zur exakten Berechnung der harmonischen Schwingungszustandsdichte, welcher für jeden einzelnen Oszillator nacheinander die Zustände bis zur Gesamtenergie E zählt und die Zustandsdichte iterativ modifiziert.

3.4.5 Die Phasenraumtheorie

Die Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten unimolekularer Reaktionen ist noch mit einer weiteren Methode möglich – der Phasenraumtheorie (PST, ***p**hase **s**pace **t**heory*) [90–95]. Der Phasenraum wird von den Ortsvektoren q und den Impulsvektoren p eines jeden Atoms und Moleküls aufgespannt. Für ein N-atomiges Molekül ergibt sich so ein $6N$-dimensionaler Phasenraum. Damit ist jeder klassische Zustand des Moleküls exakt durch die Koordinaten im Phasenraum beschrieben. Im Schwerpunktsystem reduziert sich die Dimensionaliät auf $6N - 6$. Die Bewegungsgleichungen für das System lassen sich für einen Satz von Anfangsbedingungen lösen. So erhält man die zeitliche Entwicklung der Koordinaten im Phasenraum, die auch als Trajektorie bezeichnet wird.

Der Phasenraum wird in eine Edukt- und eine Produktregion eingeteilt, und die Geschwindigkeitskonstante wird als Fluß der Trajektorien aus der Eduktregion angesehen. Die Phasenraumtheorie geht davon aus, daß die internen Moden des Moleküls in der Übergangsregion (vergleichbar mit dem Übergangszustand) ähnlich denen der Produkte sind und wird deshalb vorwiegend auf Reaktionen mit langreichweitigen Wechselwirkungen der Reaktanden angewendet.

Kapitel 4

Experimenteller Aufbau

In diesem Kapitel wird der Aufbau der Meßapparatur beschrieben. Dabei wird auf die Konstruktion der Hochdruckzelle näher eingegangen sowie die Funktionsweise des Gasversorgungs- und Strömungssystems beschrieben. Weiterhin werden der optische Aufbau, die elektronischen Elemente und die zeitliche Steuerung erläutert.

4.1 Konstruktion der Hochdruckzelle

In früheren Arbeiten [96,97] wurde eine Strömungszelle verwendet, die für Temperaturen von 150–500 K und Drücke bis 1000 bar ausgelegt war.

Im Rahmen dieser Arbeit war es erforderlich eine neue Hochdruckzelle zu konstruieren (siehe Abb. 4.1), welche erstmalig nicht nur hohen Drücken und Temperaturen standhält, sondern außerdem einen Fluß der Reaktionsmischung durch die Zelle ermöglicht. Diese Zelle sollte hohen Temperaturen bis 900 K und Drücken bis 1000 bar standhalten. Dies stellt hohe Anforderungen an Materialfestigkeit, Isolierung und Vorheizung der Gase. Die Zelle wurde aus hochwarmfestem Edelstahl (Special Metals Co., Inconel® alloy 718, Werkstoff-Nr. 2.4668) gefertigt. Dieses Material besitzt eine hohe Standfestigkeit, die sich bis 1000 K kaum vermindert (vgl. Abb. 4.2).

In die Mantelfläche wurde eine Nut geschnitten, in die der Heizdraht eingelegt wurde (siehe Abschnitt 4.1.6). Dies führt zu einer Verminderung der Stabilität. Um dies zu kompensieren und um der höheren Temperatur zu widerstehen, mußte der Außendurchmesser größer gewählt werden, als bei der Zelle in Ref. [96, 97]. Die Zelle wurde so dimensioniert, daß ein sicherer Betrieb bis

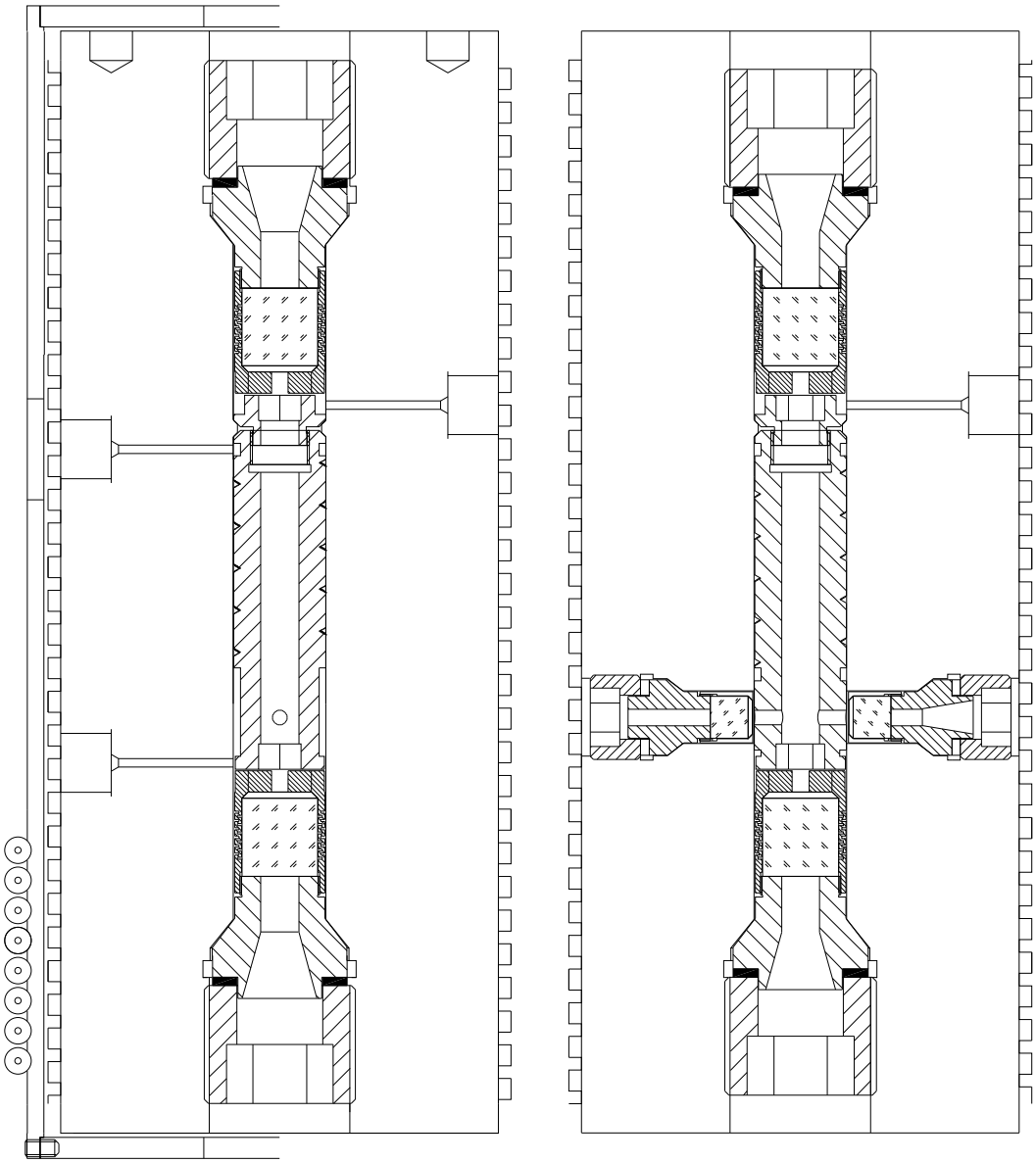

Abbildung 4.1: Schema der Hochdruckzelle von vorn (links) und von oben (rechts)

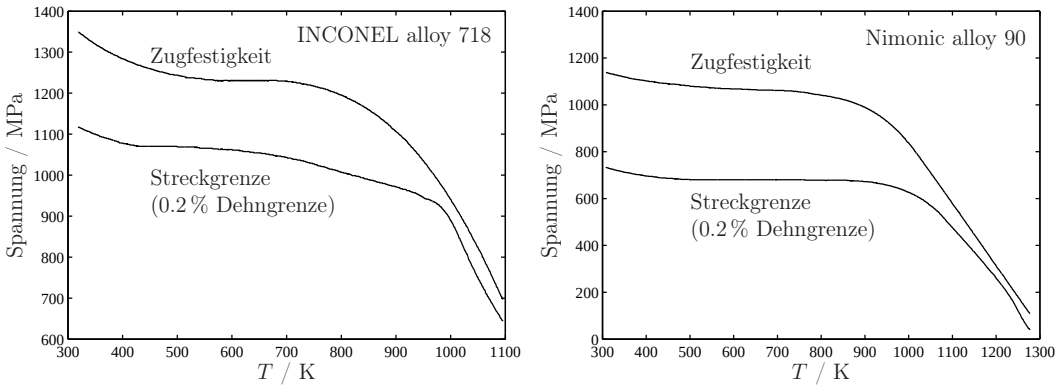

Abbildung 4.2: Materialfestigkeit von Inconel® alloy 718 (Material der Zelle) und Nimonic® alloy 90 (Material der Stempel)[103, 104]

2000 bar gewährleistet ist. Der zylindrische Zellkörper hat einen Innendurchmesser von 22 mm, einen Außendurchmesser von 110 mm und ist 262 mm lang [98]. Er hat eine Masse von ca. 25 kg. Die optische Weglänge in der Zelle beträgt 100 mm bei einem Durchmesser von 9 mm. Berechnungsmethoden zur Dimensionierung und Stabilität von Hochdruckzellen finden sich in einer Reihe tiefergehender Arbeiten [99–102] und sollen hier nicht näher erläutert werden.

Die Stempel wurden aus weicherem Stahl (Special Metals Co., Nimonic® alloy 90, Werkstoff-Nr. 2.4632) gefertigt. Dadurch werden sich die Stempel, welche leichter nachgearbeitet werden können, eher plastisch verformen, ohne daß der Zellkörper Schaden nimmt.

4.1.1 Dichtprinzip

Die optischen Fenster wurden nach dem Poulter-Prinzip [105, 106] abgedichtet, einer Modifizierung des Bridgman-Prinzips der ununterstützten Fläche [107]. Das Poulter-Prinzip beruht darauf, daß die Fenster durch den Innendruck p, welcher in der Zelle herrscht, auf die Dichtflächen des Stempels gepreßt werden. Dabei herrscht an der Auflagefläche ein, um das Verhältnis von Gesamtfläche zu ununterstützter Fläche, $\frac{d_1^2}{d_1^2-d_2^2}$, gegenüber p erhöhter Druck. Somit wird diese Stelle selbstdichtend. Die Abdichtung der Zelle ist in Abb. 4.3 dargestellt.

Als Fenstermaterial wurde Quarz gewählt. Dieses ist zwar weniger stabil als Saphir [108–111], weshalb die Fenster erheblich dicker als übliche Saphirfenster

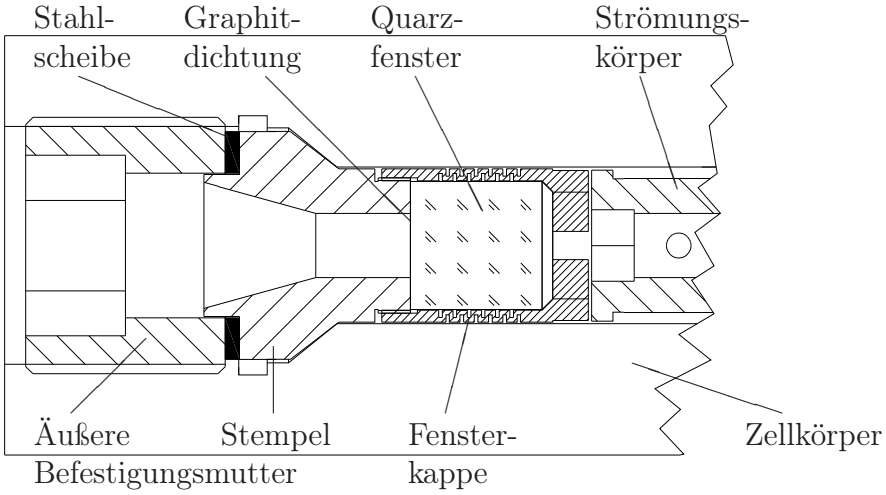

Abbildung 4.3: Abdichtung der Hochdruckzelle

für den gewünschten Druck sein mußten, ist aber im Gegensatz zu Saphir auch bei Wellenlängen unter 220 nm optisch durchlässig. Die Quarzfenster haben einen Durchmesser von 18 mm und eine Dicke von 20 mm. Die ununterstützte Fläche hat einen Durchmesser von 9 mm (Innendurchmesser des Stempels). Dadurch ergibt sich ein um 33 % erhöhter Druck auf die Dichtfläche.

Zwischen Fenster und Stempel wurde ein Ring, bestehend aus einer 200 μm starken Graphitfolie, eingefügt, um leichte Unebenheiten auf beiden Flächen auszugleichen. Fensterkappen aus Edelstahl wurden über die Fenster gelegt und am Stempel mit einem Drehmoment von 15 Nm festgeschraubt, um auch bei niedrigen Drücken, bei denen die automatische Selbstdichtung nicht ausreicht, Dichtigkeit zu erzielen [102].

Diese Vorspannung nimmt aufgrund der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Quarz und Edelstahl mit steigender Temperatur ab. Um dies zu kompensieren, wurden in die Fensterkappe innen und außen umlaufende Rillen geschnitten. Diese sollten eine Dehnung der Fensterkappe aufgrund der Vorspannung bewirken und dadurch einen Teil der Wärmeausdehnung auffangen. Mit dieser Methode konnte Dichtigkeit auch bei 700 K erzielt werden.

4.1.2 Isolierung

Bei Temperaturen bis 900 K gibt die Zelle eine erhebliche Wärmemenge an die Umgebung ab. Dies hat folgende Auswirkungen:

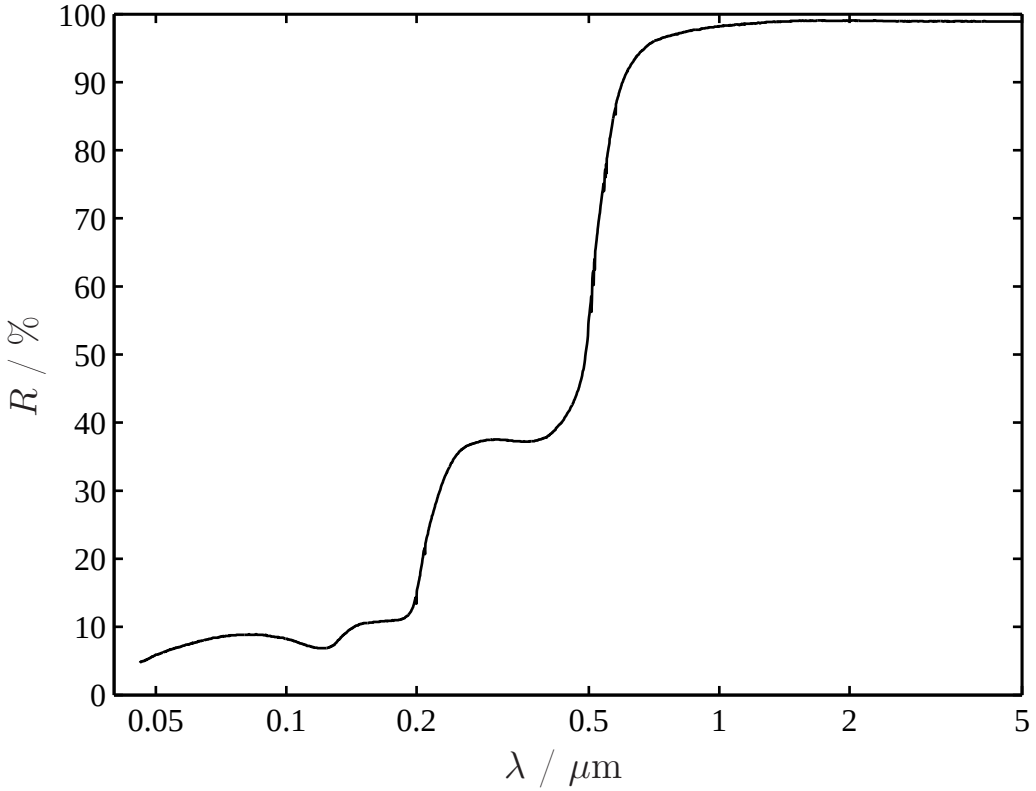

Abbildung 4.4: Reflektivität von Gold [112]

- Die Verlustwärme muß in Form von elektrischer Energie wieder zugeführt werden, um die Temperatur konstant zu halten. Dies führt zu einem erheblichen Energieaufwand.
- Der Temperaturgradient in der Zelle wird vergrößert.
- Die anderen Bestandteile der Apparatur werden erhitzt, so daß z. B. der optische Tisch sich verformt oder Meßgeräte ungenaue Ergebnisse anzeigen.

Um dies zu verhindern, mußte die Zelle isoliert werden. Die Wärmeabgabe erfolgt zum Teil in Form von Wärmeleitung $\dot{Q}_{\mathrm{Le}}$ über die Luft und zum Teil in Form von Wärmestrahlung $\dot{Q}_{\mathrm{St}}$. Bei niedrigen Temperaturen dominiert die Wärmeleitung:

$$\dot{Q}_{\mathrm{Le}} = \alpha_{\mathrm{Luft}} \cdot A_{\mathrm{Z}} \cdot \left(T_{\mathrm{h}} - T_{\mathrm{k}}\right). \tag{4.1}$$

Dabei sind α_{Luft} der Wärmeleitfähigkeitskoeffizient von Luft, A_{Z} die Oberfläche der Zelle und T_{h} und T_{k} die Temperaturen der Zelle (heiß) bzw. der Umgebung (kalt). Die Wärmestrahlung nimmt mit der Temperatur viel stärker zu als die Wärmeleitung (Stefan-Boltzmann-Gesetz):

$$\dot{Q}_{\text{St}} = \varepsilon \cdot \sigma_{\text{SB}} \cdot A_{\text{Z}} \cdot \left(T_{\text{h}}^4 - T_{\text{k}}^4\right). \tag{4.2}$$

Dabei ist ε der Emmissions-/Absorptionsgrad und σ_{SB} die Stefan-Boltzmann-Konstante ($= 5{,}67 \cdot 10^{-8}\,\text{W}\,\text{m}^{-2}\,\text{K}^{-4}$) . Bei ca. 500 K erreicht die Wärmestrahlung die Höhe der Wärmeleitung und wird bei noch höheren Temperaturen zur vorherrschenden Wärmeverlustursache.

Eine weitergehende Isolierung, z. B. Wärmedämmung, wurde vorerst nicht angebracht, ist aber bei Temperaturen über 700 K unverzichtbar. Aus diesem Grund wurde bei der Isolierung Wert darauf gelegt, die Wärmestrahlung zu unterdrücken. Dies kann durch zwei Methoden erreicht werden:

a) Verringerung der Abstrahlung der Zelle durch Absenkung von ε. Dies ließe sich durch eine Beschichtung erreichen.

b) Rückreflektion der Wärmestrahlung, durch einen Reflektionsmantel.

Die Zelle wäre wegen Ihrer Öffnungen und des Heizdrahtes nur schwer zu beschichten gewesen. Eine Beschichtung wäre aufgrund der sehr hohen mechanischen, thermischen und chemischen Belastungen, denen die Zelle ausgesetzt ist, einem starken Verschleiß unterlegen.

Ein Reflektionsmantel konnte ohne diese Nachteile konstruiert werden. Der Mantel besteht aus einem Messinghohlzylinder von 120 mm Innendurchmesser und zwei passenden Messingscheiben für die Seitenflächen. Um einen möglichst hohen Reflektionsgrad zu erreichen, wurde der Mantel mit einem 2 μm dicken Goldüberzug galvanisch beschichtet (Fa. Rhode, Göttingen). Gold reflektiert oberhalb 900 nm im gesamten Infrarot-Bereich über 99 % der Strahlung (vgl. Abb. 4.4 [112–116]). Mit Hilfe dieses Reflektionsmantels konnte der Wärmeverlust soweit abgeschwächt werden, daß eine Zellentemperatur von 700 K mit einer Heizleistung von 1,5 kW erreicht werden konnte. Dabei betrug die Temperatur des Mantelkörpers nur ca. 500 K.

4.1.3 Temperierung der Hochdruckzelle

Die Temperaturmessung erfolgte am Innenrand der Zelle mit zwei NiCrNi-Thermoelementen am Gasein- und -auslaß. Dadurch konnte die tatsächliche Gastemperatur relativ genau bestimmt werden (vgl. Abschnitt 4.1.4). Des weiteren erlaubte diese Anordnung eventuell auftretende Temperaturgradienten festzustellen. Zur Temperaturmessung und -steuerung wurde ein Regler der Fa. Eurotherm (Typ 2408 mit Thyristorschalter Typ TE 10S) eingesetzt.

Da ausschließlich Messungen oberhalb von Zimmertemperatur erfolgten, war zur Temperierung nur eine Heizung notwendig und auf Kühlung konnte verzichtet werden. Um aber auf Temperaturen bis 900 K zu gelangen, ist sehr viel Heizleistung nötig. Es wurde ein Heizdraht der Fa. Thermocoax (SEI 30/1000) verwendet. Dieser Heizdraht war 10 m lang bei einem Durchmesser von 3 mm, hatte einen Widerstand von 14 Ω und konnte bei Betrieb mit 220 V eine Heizleistung von bis zu 3,5 kW abgeben. Damit der Heizdraht nicht durchbrennt und um einen guten Wärmeübergang auf den Zellkörper zu gewährleisten, wurde der Draht in eine 10 m lange Nut eingestemmt, welche in den Zellkörper eingestochen wurde. Dabei wurde darauf geachtet, den Heizdraht so um die Zellenöffnungen herumzuführen, daß die Heizdrahtwindungen nicht zu dicht verlaufen, um zu große Hitzeentwicklung zu vermeiden. Dies konnte durch Messingeinlagen erreicht werden, welche leichter zu bearbeiten waren und außerdem durch ihre höhere Wärmeleitfähigkeit die entstehende Wärme besser an die Zelle abführen konnten.

Die Heizspannung lieferte ein Trenntransformator, mit dem die Heizspannung bei niedrigen Temperaturen herabgesetzt werden konnte, um ein zu schnelles Aufheizen zu verhindern. Hierdurch wurden folgende Probleme vermieden:

- Spannungen in den Quarzfenstern, welche im Zusammenhang mit hohen Drücken zum Bersten führen und

- Eigenspannungen im Zellkörper aufgrund von auftretenden Temperaturgradienten, welche zur Schwächung der strukturellen Integrität der Zelle führen.

Die Aufheizgeschwindigkeit wurde auf etwa 100 K pro Stunde eingestellt, wobei bei höheren Temperaturen immer höhere Heizspannungen notwendig waren, um die auftretenden Wärmeverluste zu kompensieren.

4.1.4 Untersuchung der Temperaturverteilung in der Zelle

Um bei hohen Temperaturen und großen Strömungsgeschwindigkeiten sicherzustellen, daß das Gas tatsächlich die Temperatur hat, die man am inneren Zellenrand mit den Thermoelementen mißt, wurde ein spezieller Temperaturfühler entwickelt, mit dem die Temperatur entlang der optischen Achse in der Gasphase gemessen werden konnte. Der Temperatursensor war so konstruiert, daß dieser anstelle eines Fensters in die Zelle geschraubt werden konnte. Das Thermoelement ließ sich entlang der kompletten optischen Weglänge verschieben (vgl. Abb. 4.5). Damit konnten für verschiedene charakteristische Temperatur-, Druck- und Strömungsbedingungen die Temperaturprofile in der Zelle bestimmt werden. Das Blindfenster wurde nicht aus Edelstahl gefertigt, weil Edelstahl eine höhere Wärmeleitfähigkeit hat als Quarz und somit der Temperaturgradient beeinflußt worden wäre. Statt dessen wurde ein durchbohrtes Blindfenster aus bearbeitbarer Glaskeramik (Corning Inc., Macor), welches eine sehr ähnliche Wärmeleitfähigkeit wie Quarz besitzt, verwendet. Durch dieses Fenster konnte das Thermoelement in das Zelleninnere eingeführt werden. Es zeigte sich, daß der Temperaturgradient selbst bei 700 K, einem Druck von 900 bar und einer Strömungsgeschwindigkeit von 60 Standardlitern pro Minute nur maximal 20 K betrug. Außerdem entsprach der Mittelwert der entlang der Achse gemessenen Temperaturen etwa dem Durchschnitt aus den beiden Temperaturen, die an der Gaseintritts- und Gasaustrittsstelle gemessen wurden. Dies war sehr hilfreich, da bei den kinetischen Messungen der Temperaturfühler nicht verwendet werden konnte, aber trotzdem die mittlere Temperatur in der Gasphase bestimmbar war.

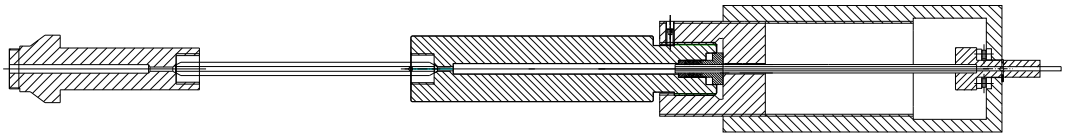

Abbildung 4.5: Verschiebbarer Temperaturfühler

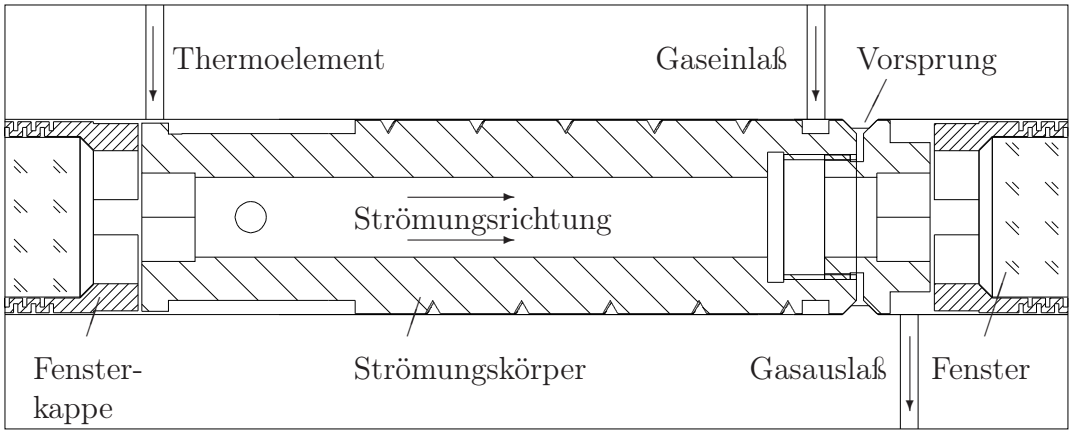

Abbildung 4.6: Ausschnitt der Hochdruckzelle

4.1.5 Durchflußprinzip

Die Hochdruckzelle wurde als Strömungszelle so konstruiert, daß die Gasmischung durch die Zelle fließen kann (vgl. Abb. 4.6). Dazu wurde in den Zellkörper ein Strömungskörper eingesetzt, der zweierlei Funktionen hat. Zum einen diente er der Vorheizung der Gasmischung (Abschn. 4.1.6) und zum anderen bewirkte er im Zusammenhang mit den „Zinnen“ der Fensterkappen eine intensive Spülung der Fenster. Auf diese Weise konnte eine Akkumulation von Reaktionsprodukten vor den Fenstern vermieden werden. Es mußte aber verhindert werden, daß das Gas vom Einlaß zum Außlaß gelangt, indem es nur außen am Strömungskörper vorbeifließt. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Temperaturen ist es nicht mehr möglich Gummidichtungen zu verwenden. Deshalb wurde in der Bohrung des Zellkörpers ein Vorsprung stehen gelassen, gegen den die beiden Teile des Strömungskörpers angezogen werden konnten.

4.1.6 Vorheizung

Um die Gasmischung bei Strömungsgeschwindigkeiten von ca. $0{,}5\,\mathrm{l\,min^{-1}\,bar^{-1}}$ auf die vorgegebenen Temperaturen aufzuheizen, wurde in den Strömungskörper eine spiralförmige Nut von ca. 70 cm Länge geschnitten, so daß das Gas den Strömungskörper erst mehrfach umfließen mußte, bevor es in den optischen Bereich gelangte (vgl. Abb. 4.6). Damit konnte die Gastemperatur im Bereich bis

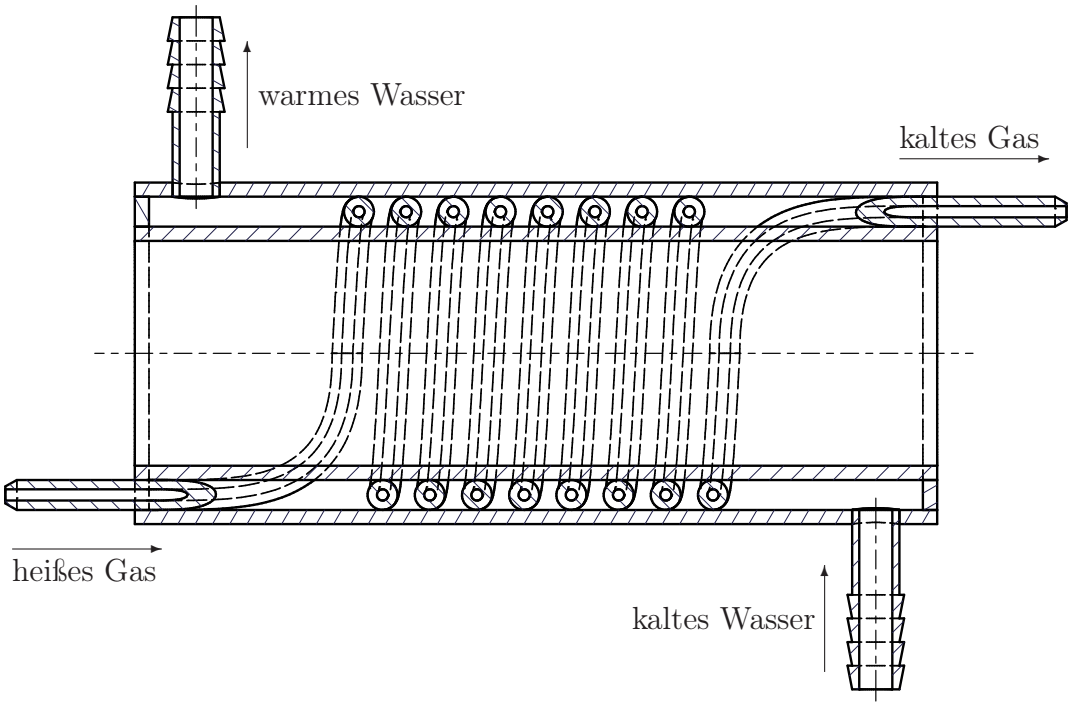

Abbildung 4.7: Gaskühler als Gegenstromwärmetauscher

500 K auf ±10 K genau eingestellt werden (vgl. Abschnitt 4.1.4). Um bei höheren Temperaturen eine ausreichende Vorheizung zu erzielen, wurde eine 1,5 m lange Hochdruckkapillare spiralförmig um den Reflektionsmantel gelegt, welche das Gas vor dem Eintreten in die Zelle passieren mußte. Damit die Kapillare bei hohen Temperaturen dem Druck standhält, wurde der Sicherheitsfaktor erhöht, indem ein Hochdruckrohr mit nur 1/16" Innendurchmesser (Nova Swiss, TBG-100-4) verwendet wurde, welches bis 7 kbar ausgelegt ist. Mit dieser Methode konnte sowohl schon ein Teil der Temperaturdifferenz überwunden als auch die Abwärme der Zelle genutzt werden (siehe Abb. 4.1).

4.1.7 Gaskühlung

Das heiße Gas, welches nach Verlassen der Zelle noch einen Durchflußmesser passieren muß, würde den Temperaturbereich dieses Gerätes übersteigen. Darum ist es notwendig, das Gas vor dem Durchflußmesser auf Zimmertemperatur abzukühlen. Dazu wurde ein Gaskühler konstruiert, welcher nach dem Prin-

zip des Gegenstromwärmetauschers funktioniert. Eine 1,5 m lange Hochdruckkapillare wurde spiralförmig zwischen zwei Messingrohren so angebracht, daß Kühlwasser entgegengesetzt zur Gasströmung um die Kapillare fließt.

4.2 Optischer Aufbau

In Abbildung 4.8 ist der optische Aufbau schematisch dargestellt. Zu erkennen ist die kollineare Führung von Anregungs- und Analysenlicht. Die optischen Komponenten wurden auf einer 10 mm starken Aluminiumplatte mit einem $50 \times 50\,\mathrm{mm}^2$ M6-Lochraster verschraubt.

4.2.1 Anregung

Die Anregung erfolgte mit einem ArF-Excimerlaser (Lambda Physik LPX 130i). Dieser emittiert UV-Licht mit einer Wellenlänge von 193,3 nm und einer Pulslänge von ca. 20 ns. Mit Hilfe dieser Laserpulse wurden in der Zelle H-Atome aus Ammoniak-Molekülen (NH_3) erzeugt. Die mittlere Pulsenergie betrug ca. 100 mJ, wovon bis zu 8 mJ in die Zelle gelangten.

Der Laserstrahl wurde mit einem dielektrischen Spiegel (Laseroptik Garbsen HR 193, 45°) in den Strahlengang des Analysenlichts eingekoppelt, durchlief die Zelle kollinear zum Analysenlicht und wurde hinter der Zelle durch einen zweiten dielektrischen Spiegel wieder ausgekoppelt. Die Laserenergie wurde hinter der Zelle mit einem Energie-Meßkopf gemessen.

4.2.2 Detektion

Zur Messung der HO_2-Konzentration wurde das Licht einer Bogenlampe verwendet. Damit läßt sich, im Gegensatz zu einem Pump-Probe-Aufbau [117], nach einem Laserpuls ein komplettes Konzentrations-Zeit-Profil aufnehmen. Außerdem ist aufgrund der niedrigen Intensität die Gefahr der Photolyse lichtempfindlicher Moleküle geringer.

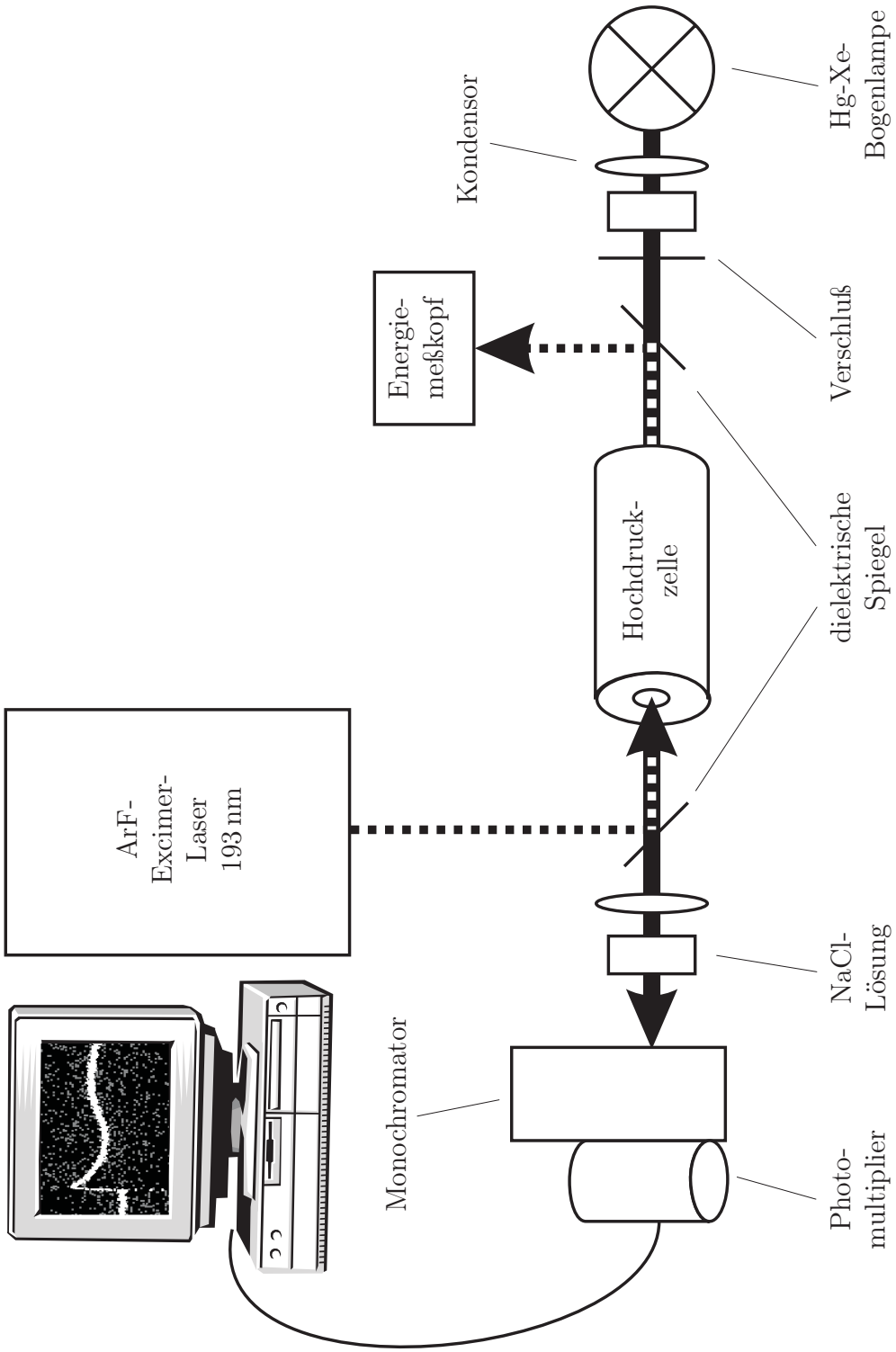

Abbildung 4.8: Optischer Aufbau

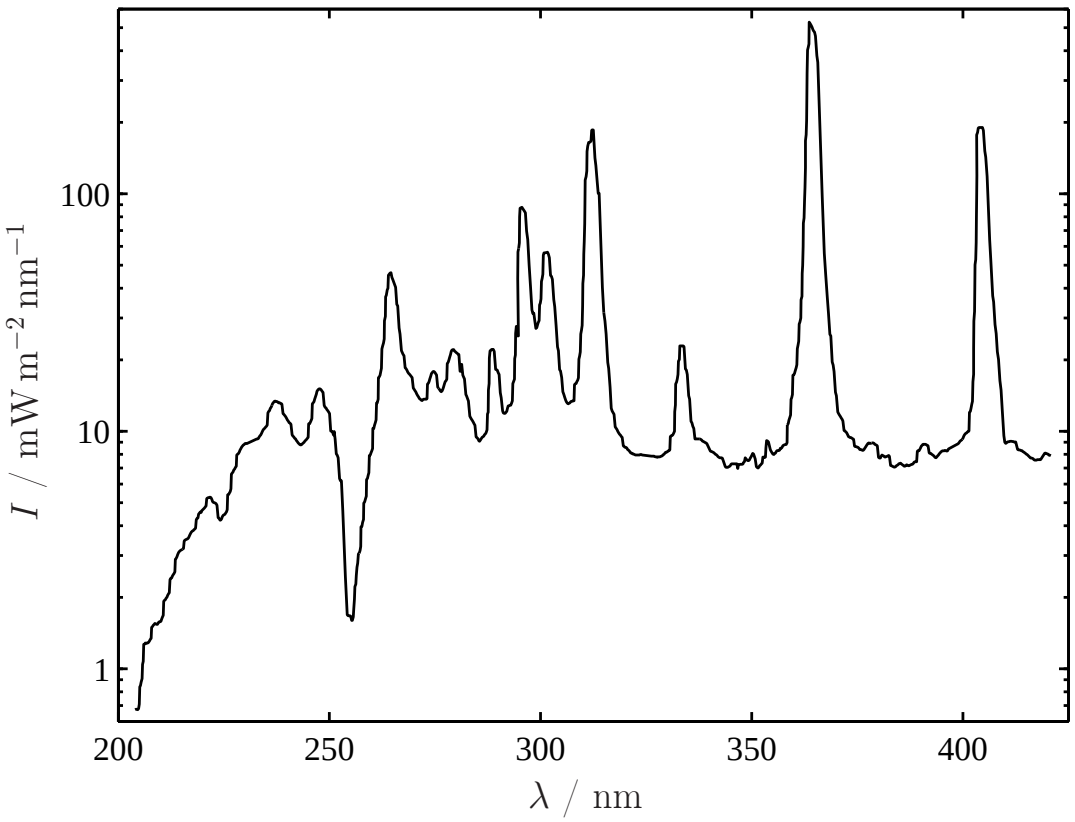

Abbildung 4.9: Spektrum der Hg-Xe-Hochdrucklampe[118]

Das Analysenlicht wurde mit einer 200 W Hg-Xe-Hochdruckbogenlampe erzeugt. Zur Spannungsversorgung wurde ein stromstabilisiertes Netzteil (Heinzinger TNX 901 B1) verwendet, und die Zündung erfolgte mit einem Hochspannungszündgerät (23 kV, Siemens 5 NZ 402).

Die HO_2-Moleküle wurden bei einer Wellenlänge von 230 nm nachgewiesen. Dies stellte einen Kompromiß zwischen fallender Lampenintensität und steigendem Absorptionsquerschnitt der HO_2-Moleküle in Richtung niedrigerer Wellenlängen dar (vgl. Abb. 4.9 und 5.3). Um unerwünschte Nebenwirkungen durch vorzeitige Photolyse der Reaktionsmischung zu vermeiden, wurde kurz vor dem Laserpuls ein elektromagnetischer Verschluß (Prontor Magnetic E/40), welcher zwischen der Lampe und der Zelle angeordnet war, geöffnet und nach 40 ms wieder geschlossen.

Die Laserstrahlung hatte zwei negative Effekte auf die Signalqualität:

1. Die Lichtintensität wurde durch in die Lampe eindringendes Laserlicht beeinflußt und

2. das Laserlicht wurde nicht vollständig vom Monochromator herausgefiltert, so daß der Laserpuls einen starken Spannungsausschlag hervorrief und das anschließende Meßsignal verfälschte.

Diese Effekte konnten vermieden werden, indem vor dem Monochromator und vor der Lampe zwei mit wäßriger NaCl-Lösung (0,05 M) gefüllte Küvetten plaziert wurden. Diese Lösung ist in der Lage, die Laserstrahlung von 193 nm wirkungsvoll abzuschirmen [119].

Das Lampenlicht wurde mit einer Kondensorlinse ($f = 50\,\mathrm{mm}$) parallelisiert und hinter der Zelle mit einer zweiten Linse auf den Eingangsspalt des Monochromators fokussiert. Es wurde ein Doppelprismenmonochromator (Zeiss MM 3d) verwendet. Die Lichtintensität am Ausgangsspalt wurde mit einem Photomultiplier gemessen, und das Signal wurde mit einer Transientenrekorderkarte aufgenommen.

4.3 Elektronische Elemente

Das Analyselicht wurde mit einem Sekundärelektronenvervielfacher (SEV, RCA 1P28A) in ein analoges Spannungssignal umgewandelt. Im Photomultiplier waren 6 Dynoden verdrahtet, an denen jeweils ein Spannungsabfall von 120 V bei einem Querstrom von 3 mA vorlag. Zwischen der Kathode und der ersten Dynode hielt eine Zener-Diode (120 V) die Spannung konstant und zwischen den Dynoden waren Widerstände (39 kΩ) geschaltet.

Der Arbeitswiderstand betrug 470 Ω. Damit konnte eine Signalintensität von etwa 250 mV bei einer Zeitauflösung von ca. 50 ns erhalten werden. Zur Vermeidung einer Belastung der Signalquelle durch das mit 50 Ω gegen Masse abgeschlossene BNC-Verbindungskabel zwischen Multiplier und Meßkarte wurde die am Arbeitswiderstand abfallende Signalspannung auf einen schnellen Impedanzwandler (National Semiconductor LH 0063 CK) gegeben [120]. Nähere Details sowie die Schaltpläne des Photomultipliers und des Impedanzwandlers sind in früheren Arbeiten zu finden [96, 121].

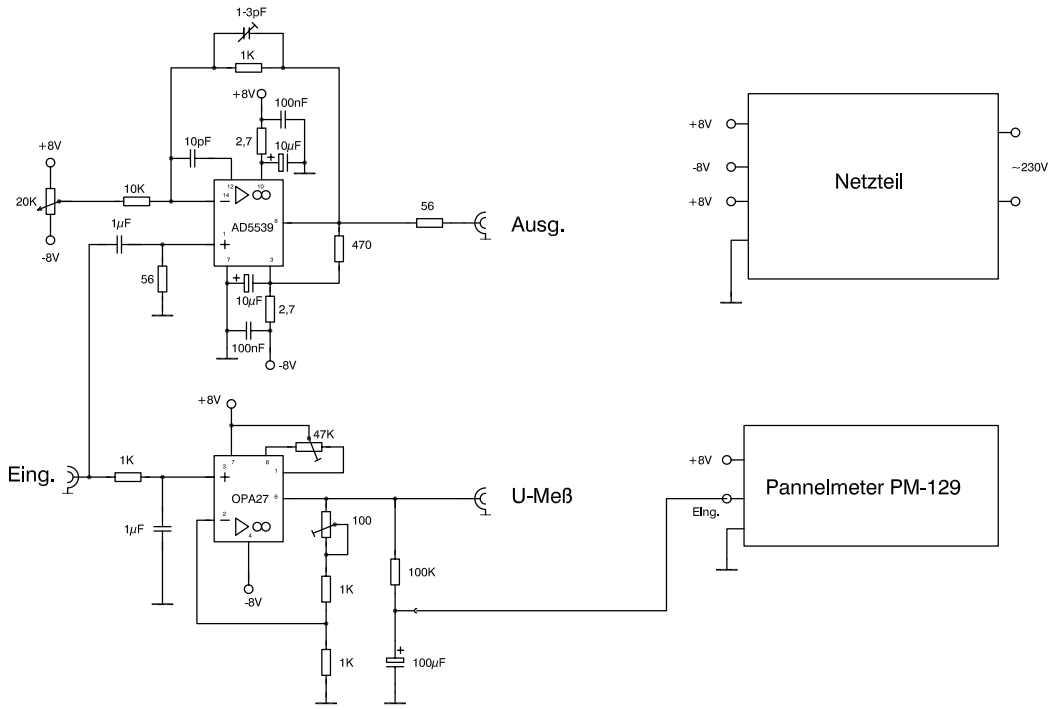

Abbildung 4.10: Der Differentialverstärker

Damit die Auflösung der Meßkarte besser ausgenutzt werden konnte, wurde das Signal mit Hilfe eines Differentialverstärkers in seinen DC-Anteil ($\simeq 250\,\mathrm{mV}$) und seinen AC-Anteil (Signalhöhe $\simeq 1{,}5\,\mathrm{mV} \mathrel{\widehat{=}} 6\,‰$) aufgeteilt. Der AC-Anteil wurde um den Faktor 60 verstärkt und auf den Eingang der Meßkarte gegeben. Der Schaltplan des verwendeten Differentialverstärkers ist in Abb. 4.10 dargestellt [122]. Der Eingangsmeßbereich des A/D-Wandlers der Transientenrekorderkarte (Spectrum PCI.208, 8 Bit, 100 MHz) wurde auf $\pm 1\,\mathrm{V}$ eingestellt. Die Karte wurde mit einer Zeitauflösung von 10 ns und einer Eingangsimpedanz von $50\,\Omega$ betrieben. Dies ergab Signale mit 16384 ($= 2^{14}$) Meßpunkten. Zur Speicherung und Auswertung der Signale wurde ein Personalcomputer (AMD Athlon, 900 MHz) verwendet.

Zur Datenaufnahme diente das zur Meßkarte gehörende Meßprogramm (SBench 5.2). Mit diesem Programm konnten die Meßkarte gesteuert und die Signale ausgelesen werden. Die Meßsignale wurden nach jedem einzelnen Laserpuls ausgelesen, und i. allg. wurde der Mittelwert über 1000 Einzelsignale gebildet. Dies diente zur Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses, welches auf die-

se Weise von ca. 1 : 3 auf bis zu 10 : 1 erhöht werden konnte. Die Signale wurden dann als ASCII-Datei gespeichert.

Das Ausgangssignal des Laserenergiemeßkopfes wurde mit einem Oszilloskop (LeCroy 9450 Dual, 350 MHz) aufgenommen und ebenfalls 1000 mal gemittelt. Damit konnte die absorbierte Laserenergie bestimmt werden.

Für die Zeitsteuerung des Experiments wurde ein Delaygenerator (Stanford Research DG 535) verwendet. Dieser Pulsgenerator lieferte zwei Pulse. Der erste Puls ging an ein Steuergerät für den elektromagnetischen Verschluß. Der zweite Puls startete den Laser. Das Sync.-Out-Signal des Excimer-Lasers wurde als Startpuls für die Meßkarte und das Oszilloskop genutzt. Damit konnte der Jitter des Laserpulses weitgehend ausgeglichen werden.

4.4 Gasversorgungssystem

Das in dieser Arbeit verwendete Gasversorgungssystem ist in Abbildung 4.11 schematisch dargestellt. Die Apparatur bestand aus einem Hochdruck- und einem Niederdruckteil.

4.4.1 Hochdruckanlage

Im Hochdruckteil wurden Kapillaren verwendet, die bis zu einem Höchstdruck von 4000 bar ausgelegt waren (Nova Swiss, TBG-60-4 $^1/_4$" Außendurchmesser, $^3/_{32}$" Innendurchmesser). Diese konnten entsprechend den Bedürfnissen paßgenau gefertigt und gebogen werden und wurden mit Konus und Gewinde an den Enden versehen. Die Ventile, Verbinder, T-Stücke, Kreuzstücke (Nova Swiss) waren für mindestens 1000 bar spezifiziert. Zur Messung des Vordruckes wurde ein analoges Rohrfeder-Druckmeßgerät **M4** (Wika, Typ 233.50, 1600 bar) verwendet. Der Druck in der Meßzelle wurde mit Drucksensoren **M5** (burster, Typ 8201, 0–10/200/1000 bar) gemessen (vgl. Abschn 5.4).

Die Hochdruckanlage diente zur Herstellung der Gasmischung und zur Aufrechterhaltung des Druckes und der Strömung durch die Zelle **Z**. Die Vorratsflasche **V** bestand aus poliertem Edelstahl (Messer-Griesheim, max. 200 bar) und hatte ein Volumen von 44,1 l. In der Vorratsflasche **V** wurden die verwendeten Gase vorgemischt (vgl. Abschn. 4.4.3). Bei Gesamtdrücken bis 120 bar wurde die Gasmischung direkt aus der Vorratsflasche entnommen. Der Druck

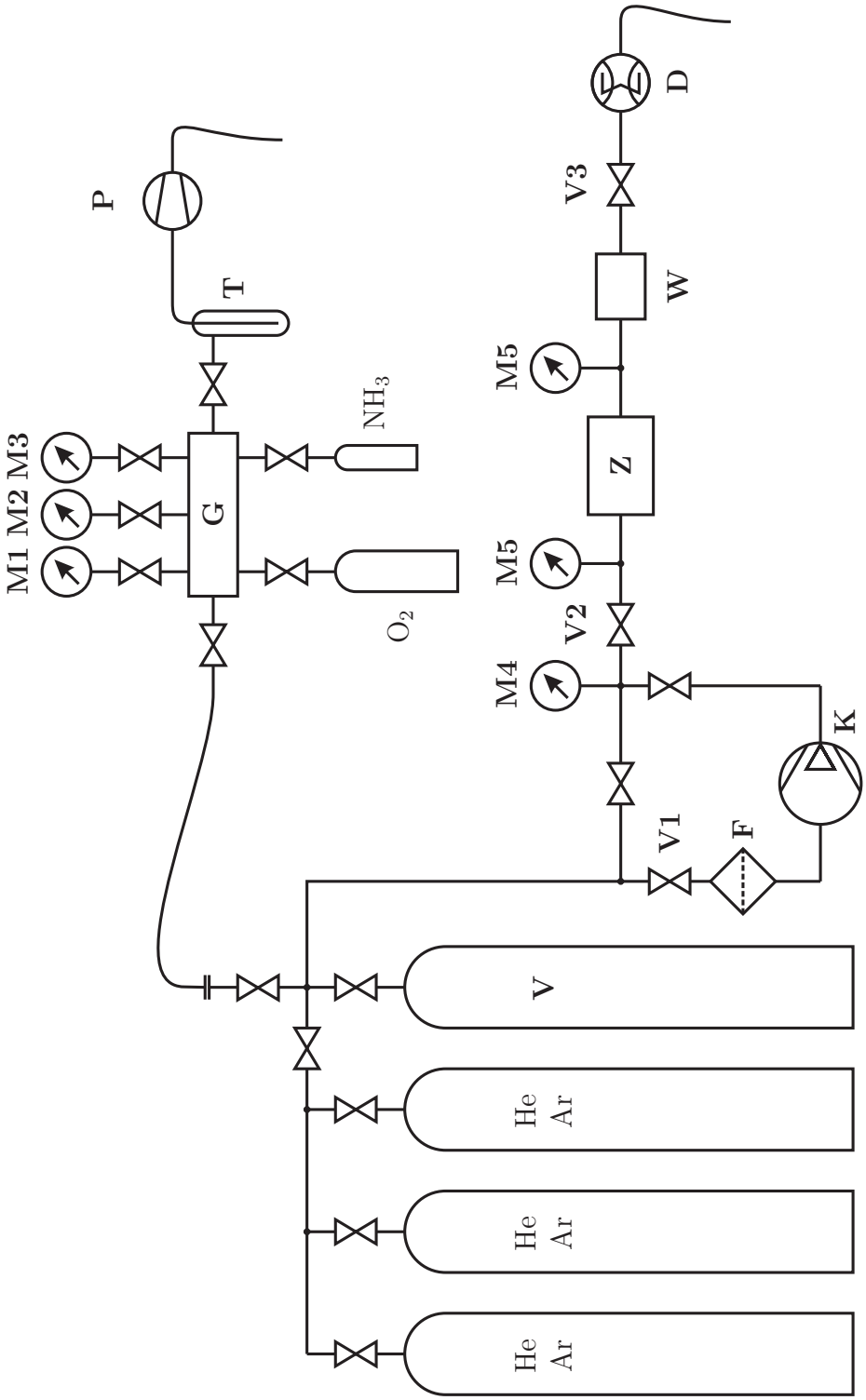

Abbildung 4.11: Gasversorgungssystem

und die Strömungsgeschwindigkeit wurden über Feindosierventile **V2, V3** vor und hinter der Zelle **Z** geregelt.

Um höhere Drücke zu erreichen, wurde die Gasmischung mit einem Kompressor **K** verdichtet. Es wurde ein ölfreier zweiköpfiger Membrankompressor (Nova Swiss, 554.2122) mit einer Leistung von 4 kW verwendet. Mit diesem konnte, im Gegensatz zu dem in früheren Arbeiten verwendeten pneumatisch betriebenem Kompressor [96, 97], ein sehr gleichmäßiger Druck bei gleichzeitig sehr hohen Strömungsgeschwindigkeiten (über 100 slm) erreicht werden. Deshalb konnte auf ein Puffervolumen verzichtet werden. Am Einlaß des Kompressors war ein Partikelfilter **F** (Nova Swiss, 520.5212-1) installiert, um die empfindlichen Membranen und Ventile des Kompressors zu schützen.

Die Strömungsgeschwindigkeiten wurden mit einem Durchflußmesser **D** bestimmt, nachdem das Gas im Gaskühler **W** abgekühlt und durch das Feindosierventil **V3** wieder auf Normaldruck entspannt war. Es wurden Durchflußmesser mit zwei verschiedenen Meßbereichen verwendet (Tylan FM3911 0–10 slm und FM3921 0–300 slm). Beide Strömungsmesser waren auf Stickstoff (N_2) geeicht. Der Meßbereich dieser Flußmesser ist von der Wärmekapazität c_p des Gases abhängig, das sie durchströmt. Stickstoff hat in diesem Temperaturbereich eine Wärmekapazität von $c_p = {}^7\!/_2 R$, Helium und Argon hingegen nur $c_p = {}^5\!/_2 R$, weil diese Gase nur einatomig sind. $R = 8{,}314472\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$ [123] ist die molare Gaskonstante. Für Helium und Argon ergeben sich somit die Meßbereiche zu 0–14 slm und 0–420 slm.

Die Leistung des Kompressors wurde mit einem Feindosierventil **V1** am Gaseinlaß des Kompressors begrenzt. Dies war notwendig, um bei anfänglich hohen Vordrücken in der Vorratsflasche den Druck in der Meßzelle auf dem gewünschten Wert zu halten. Hierdurch konnte eine unnötige Verschwendung der Gasmischung durch zu hohe Strömungsgeschwindigkeiten vermieden werden und ein ausreichender Fluß sichergestellt werden.

4.4.2 Niederdruckanlage

Der Niederdruckteil bestand aus einem Glasarbeitsteil **G** [124], welches mit fettfreien Hochvakuumventilen (J. Young) versehen war. An diesem waren kapazitive Druckaufnehmer **M1**–**M3** für drei verschiedene Meßbereiche angebracht

(0–10/100/1000 mbar). Außerdem war an das Arbeitsteil eine zweistufige Drehschieberpumpe **P** (Edwards E2M-12) angeschlossen, welche dazu diente, die Vorratsflasche vor dem Befüllen auf unter 10^{-2} mbar zu evakuieren. Zwischen dem Glasarbeitsteil und der Vakuumpumpe befand sich eine mit flüssigem Stickstoff temperierte Kühlfalle **T**, welche einerseits verhindern sollte, daß korrosive Gase in die Pumpe gelangen konnten und andererseits aus der Pumpe verdampfendes Öl zurückhalten sollte. Über den Niederdruckteil wurden auch die Gase NH_3 und O_2 in die Vorratsflasche eingefüllt.

4.4.3 Erzeugung der Gasmischung

Die Gasmischungen wurden in solchen Verhältnissen vorgemischt, daß die Konzentration des Ammoniaks eine ca. 30 %ige Absorption des Lasers bewirkte und die Anstiegszeit aufgrund der Sauerstoffkonzentration ca. 0,5–2 μs betrug. Der Absorptionsquerschnitt von NH_3 beträgt bei der Laserwellenlänge von 193 nm $\sigma_{NH_3} \approx 1 \cdot 10^{-17}\,\mathrm{cm}^2$ (vgl. Abschn. 5.2). Bei einer Schichtdicke von 10 cm ergibt sich nach dem Lambert-Beerschen Gesetz *5.1* eine Ammoniakkonzentration von ${}^1N_{NH_3} = 3{,}4 \cdot 10^{15}\,\mathrm{cm}^{-3}$.

Die verwendeten Gasmischungen enthielten 1,2 ppm–2 % Sauerstoff und 0,2–80 ppm Ammoniak. Aus den niedrigsten Anteilen folgten einzufüllende Drücke von ca. 0,03 mbar. Solche niedrigen Drücke konnten nicht direkt gemessen und in die Vorratsflasche eingefüllt werden. Deshalb wurden die Verhältnisse der Volumina des Glasarbeitsteils, des Verbindungsschlauch und der Vorratsflasche bestimmt. Dazu wurden die Vorratsflasche, der Verbindungsschlauch und das Arbeitsteil evakuiert, Sauerstoff mit einem bestimmten Druck in das Arbeitsteil eingefüllt und nach Expansion über den Verbindungsschlauch in die Gasflasche der Enddruck gemessen. Das Volumenverhältnis konnte dann nach dem Gesetz von Boyle und Mariotte [125] berechnet werden:

$$\frac{V_{\text{Flasche}} + V_{\text{Schlauch}} + V_{\text{Arbeitsteil}}}{V_{\text{Arbeitsteil}}} = \frac{p_{\text{Arbeitsteil}}}{p_{\text{Flasche}} + p_{\text{Schlauch}} + p_{\text{Arbeitsteil}}}. \qquad (4.3)$$

Zum Erzeugen der Gasmischung wurde zuerst berechnet, welche Konzentrationen an NH_3 und O_2 benötigt werden. Dann wurde mit dem bekannten Volumenverhältnis der Druck berechnet, der in das Glasarbeitsteil einzufüllen war. Das Befüllen der Vorratsflasche mit der Gasmischung geschah nach folgender Prozedur:

1. Anschließen der Vorratsflasche an das Arbeitsteil,

2. Evakuieren der Vorratsflasche und des Verbindungsschlauchs,
3. Spülung des Verbindungsschlauchs mit Ammoniak, um diesen zu passivieren, damit dieser beim Füllvorgang weniger Ammoniak adsorbiert,
4. Evakuieren des Verbindungsschlauchs,
5. Befüllung des Arbeitsteils mit dem gewünschten Ammoniakdruck,
6. Expansion des Ammoniaks in den Verbindungsschlauch und die Vorratsflasche,
7. Evakuieren des Verbindungsschlauchs,
8. Befüllen des Arbeitsteils mit einem bestimmten Sauerstoffdruck,
9. Expansion des Sauerstoffs in den Verbindungsschlauch und die Vorratsflasche,
10. Anschluß der Vorratsflasche an die Hochdruckanlage,
11. Evakuierung der Badgaszuleitungen,
12. Füllen der Vorratsflasche mit Badgas (He oder Ar).

Zum Teil wurde die Mischflasche mit bis zu 150 bar Badgas gefüllt. Dazu waren bis zu 3 Gasflaschen nötig. Die in Abb. 4.11 dargestellte Gasflaschenkaskade diente dazu, diesen Druck in der Mischflasche aufzubauen. Um vollständige Durchmischung zu erreichen, wurde die Vorratsflasche nach Einfüllen des Badgases mehrfach gerollt und mindestens 12 Stunden gewartet.

Der Mischvorgang wurde bei einigen Mischungen überprüft, indem vor dem Einfüllen des Badgases zusätzlich zu den Komponenten NH_3 und O_2 noch 0,5 % CO_2 zugesetzt wurden. Zur Analyse wurde dann ein Teil der Mischung mit Hilfe des Glasarbeitsteils in einem Kolben aufgefangen. Dieser Kolben wurde mit flüssigem Stickstoff gekühlt, so daß das Kohlendioxid ausfiel. Der Kolben wurde schließlich evakuiert und danach auf Raumtemperatur aufgewärmt. Aus dem Druck des wieder verdampften CO_2 konnte die tatsächliche CO_2-Konzentration in der Probe bestimmt werden. Unterschied sich diese von dem in die Mischflasche eingefüllten CO_2-Anteil, war die Durchmischung noch nicht vollständig. Es zeigte sich, daß alleiniges Warten auch nach 12 Stunden nicht zur vollständigen Durchmischung führt, durch zusätzliches Rollen der Flasche und der damit verbundenen Gasumwälzung aber eine perfekte Mischung garantiert werden kann.

4.4.4 Verwendete Gase

In Tabelle 4.1 sind die für die Durchführung der Messungen benötigten Gase aufgeführt. Zusätzlich wird der Sauerstoffgehalt der verwendeten Badgase genannt.

Gas	Symbol	Hersteller	Reinheit %	Sauerstoffgehalt ppm
Ammoniak	NH_3	Merck	99,96	
Sauerstoff	O_2	Messer-Griesheim	99,995	
Kohlendioxid	CO_2	Messer-Griesheim	99,995	
Fluor/Helium	F_2/He	Messer-Griesheim	5	
Stickstoff 4.0	N_2	Messer-Griesheim	99,99	
Helium 4.6	He	Messer-Griesheim	99,996	5,0
Helium 5.0	He	Messer-Griesheim	99,999	1,0
Argon 4.8	Ar	Messer-Griesheim	99,998	3,0
Argon 6.0	Ar	Messer-Griesheim	99,9999	0,5

Tabelle 4.1: Verwendete Gase

Kapitel 5

Auswertung und Ergebnisse

In diesem Kapitel wird die Methode der Auswertung der Meßsignale erläutert. Zuerst wird der Reaktionsmechanismus der beteiligten Moleküle vorgestellt und anhand dessen die grundsätzliche Form der Signale erklärt. Anschließend wird die Anpassung des Mechanismus an die Signale dargestellt und verschiedene Einflüsse auf die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten diskutiert. Am Ende werden dann die auf diese Weise erhaltenen Ergebnisse vorgestellt.

5.1 Reaktionsmechanismus

Um die Meßsignale beurteilen zu können, ist es notwendig, alle möglichen Sekundärreaktionen, die neben der untersuchten Reaktion ablaufen können, zu kennen und deren Einfluß auf die zu messende Reaktionsgeschwindigkeit abzuschätzen. Zu diesem Zweck wurde ein Reaktionsmechanismus aufgestellt, welcher alle evtl. relevanten Reaktionen enthält:

$$\mathrm{NH_3} + h\nu(\lambda = 193\,\mathrm{nm}) \rightarrow \mathrm{NH_2} + \mathrm{H} \tag{R5.0}$$

$$\mathrm{H} + \mathrm{O_2} \rightarrow \mathrm{HO_2} \tag{R5.1}$$

$$\mathrm{HO_2} + \mathrm{HO_2} \rightarrow \mathrm{H_2O_2} + \mathrm{O_2} \tag{R5.2}$$

$$\mathrm{NH_2} + \mathrm{NH_2} \rightarrow \mathrm{N_2H_4} \tag{R5.3}$$

$$\mathrm{NH_2} + \mathrm{NH_2} \rightarrow \mathrm{NH_3} + \mathrm{NH} \tag{R5.3'}$$

$$\mathrm{NH_2} + \mathrm{HO_2} \rightarrow \text{Produkte} \tag{R5.4}$$

$$\mathrm{H + HO_2 \rightarrow 2\,OH} \tag{R5.5}$$
$$\mathrm{H + HO_2 \rightarrow H_2 + O_2} \tag{R5.5$'$}$$
$$\mathrm{H + HO_2 \rightarrow H_2O + O} \tag{R5.5$''$}$$
$$\mathrm{H + NH_2 \rightarrow NH_3} \tag{R5.6}$$
$$\mathrm{H + NH_2 \rightarrow H_2 + NH} \tag{R5.6$'$}$$
$$\mathrm{H + NH_3 \rightarrow H_2 + NH_2} \tag{R5.7}$$
$$\mathrm{OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2} \tag{R5.8}$$
$$\mathrm{OH + NH_3 \rightarrow H_2O + NH_2} \tag{R5.9}$$
$$\mathrm{OH + NH_2 \rightarrow H_2O + NH} \tag{R5.10}$$
$$\mathrm{OH + NH_2 \rightarrow NH_2OH} \tag{R5.10$'$}$$
$$\mathrm{OH + NH_2 \rightarrow O + NH_3} \tag{R5.10$''$}$$
$$\mathrm{OH + O \rightarrow O_2 + H} \tag{R5.11}$$
$$\mathrm{O + HO_2 \rightarrow OH + O_2} \tag{R5.12}$$
$$\mathrm{O + NH_3 \rightarrow OH + NH_2} \tag{R5.13}$$
$$\mathrm{O + NH_2 \rightarrow OH + NH} \tag{R5.14}$$
$$\mathrm{O + NH_2 \rightarrow HNO + H} \tag{R5.14$'$}$$
$$\mathrm{O + O_2 \rightarrow O_3} \tag{R5.15}$$

In diesem Mechanismus stellt Reaktion R5.1 die zu untersuchende Reaktion dar. Die Reaktionsfolge wird eingeleitet durch den Laserpuls, welcher Reaktion R5.0 hervorruft und die für die Reaktion notwendigen H-Atome erzeugt. Die Photolyse von Ammoniak verläuft bei der verwendeten Wellenlänge von 193 nm zu $\approx 100\,\%$ nach Reaktion R5.0 [126], und es werden weniger als 1 % NH-Radikale erzeugt [127]. Die erzeugten H-Atome entstehen im elektronischen Grundzustand $^2\mathrm{S}_{1/2}$ [128] und haben eine durchschnittliche kinetische Energie von ca. $4500\,\mathrm{cm}^{-1}$ [129].

Will man Aussagen darüber treffen, inwieweit die oben aufgeführten Reaktionen die Hauptreaktion beeinflussen, müssen zum einen die Konzentrationen der beteiligten Spezies abgeschätzt werden und zum anderen müssen die Geschwindigkeitskontsanten der betrachteten Reaktionen bekannt sein.

Die verwendeten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 5.1 aufgeführt. Damit ist es möglich, den zeitlichen Konzentrationsverlauf durch numerisches Lösen der gekoppelten Differentialgleichungen zu simulieren. Dies geschah mit

Reaktion	Geschwindigkeitskonstante ($cm^3\,s^{-1}$)	Ref.
R5.1	$k_{1,0}/\mathrm{Ar} = 2{,}2\cdot10^{-32}$	[31]
	$k_{1,\infty} = 9{,}5\cdot10^{-11}$	[31]
R5.2	$k_{2,0}/\mathrm{N_2} = 5{,}2\cdot10^{-32}$	[130]
	$k_{2,\infty} = 1{,}7\cdot10^{-12}$	[131]
R5.3	$k_{3,\infty} = 5{,}2\cdot10^{-32}$	[132]
R5.3′	$k_{3'} = 4{,}3\cdot10^{-18}$	[133]
R5.4	$k_4 = 3{,}4\cdot10^{-11}$	[131]
R5.5	$k_5 = 7{,}2\cdot10^{-11}$	[130]
R5.5′	$k_{5'} = 5{,}6\cdot10^{-12}$	[130]
R5.5″	$k_{5''} = 2{,}4\cdot10^{-12}$	[130]
R5.6	$k_{6,0} = 6{,}1\cdot10^{-30}$	[134]
	$k_{6,\infty} = 2{,}7\cdot10^{-11}$	[135]
R5.6′	$k_{6'} = 3{,}8\cdot10^{-17}$	[136]
R5.7	$k_7 = 1{,}2\cdot10^{-20}$	[137]
R5.8	$k_8 = 1{,}1\cdot10^{-10}$	[131]
R5.9	$k_9 = 1{,}6\cdot10^{-13}$	[131]
R5.10	$k_{10} = 1{,}7\cdot10^{-12}$	[138]
R5.10′	$k_{10'} = 9{,}3\cdot10^{-11}$	[139]
R5.10″	$k_{10''} = 1{,}4\cdot10^{-13}$	[6]
R5.11	$k_{11} = 3{,}5\cdot10^{-11}$	[130]
R5.12	$k_{12} = 5{,}8\cdot10^{-11}$	[130]
R5.13	$k_{13} = 7{,}8\cdot10^{-17}$	[6]
R5.14	$k_{14} = 1{,}2\cdot10^{-11}$	[138]
R5.14′	$k_{14'} = 7{,}4\cdot10^{-11}$	[138]
R5.15	$k_{15,0}/\mathrm{Ar} = 4{,}5\cdot10^{-34}$	[140]
R5.15	$k_{15,\infty} = 2{,}7\cdot10^{-12}$	[72]

Tabelle 5.1: Verwendete Geschwindigkeitskonstanten bei 300 K

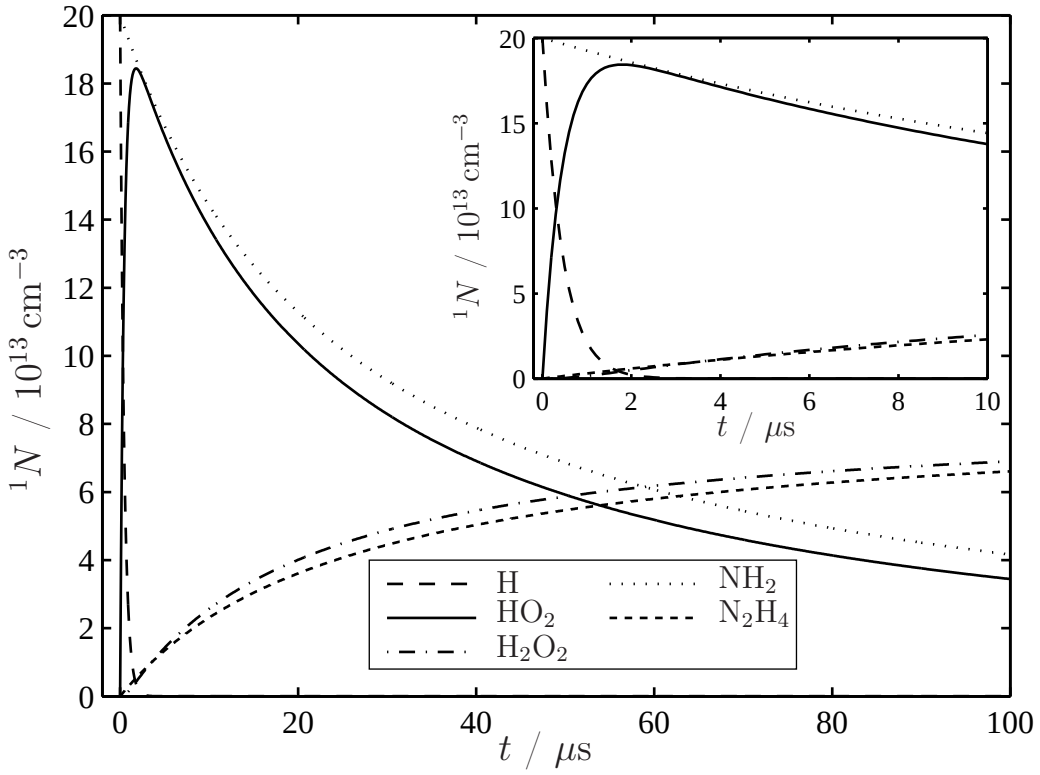

Abbildung 5.1: Simulation des Reaktionsmechanismus

Hilfe eines Computerprogramms (Modelmaker 3.04, Cherwell Scientific Publishing Ltd. 1999). Eine solche Simulation ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Die Simulation wurde mit folgenden Anfangskonzentrationen durchgeführt:

$$
\begin{aligned}
&\text{angenommener Gesamtdruck:} && p = 100\,\text{bar} \\
&\text{Anfangskonzentrationen:} && [\text{H}]_0 = 2{,}0 \cdot 10^{14}\,\text{cm}^{-3} \\
& && [\text{O}_2]_0 = 1{,}7 \cdot 10^{17}\,\text{cm}^{-3} \mathrel{\widehat{=}} 7{,}5\,\text{mbar} \\
& && [\text{NH}_3]_0 = 2.3 \cdot 10^{15}\,\text{cm}^{-3} \mathrel{\widehat{=}} 0{,}1\,\text{mbar} \\
& && [\text{NH}_2]_0 = [\text{H}]_0 \\
& && [\text{H}_2\text{O}_2]_0 = [\text{N}_2\text{H}_4]_0 = 0
\end{aligned}
$$

Bei den druckabhängigen Reaktionen wurde die Geschwindigkeitskonstante für 100 bar entsprechend Gleichung *3.37* berechnet. Aus Abbildung 5.1 kann man erkennen, daß im beobachteten Zeitfenster zwischen 0 und 100 μs am Anfang vorwiegend die untersuchte Reaktion R5.1 abläuft, gefolgt von den Rekombi-

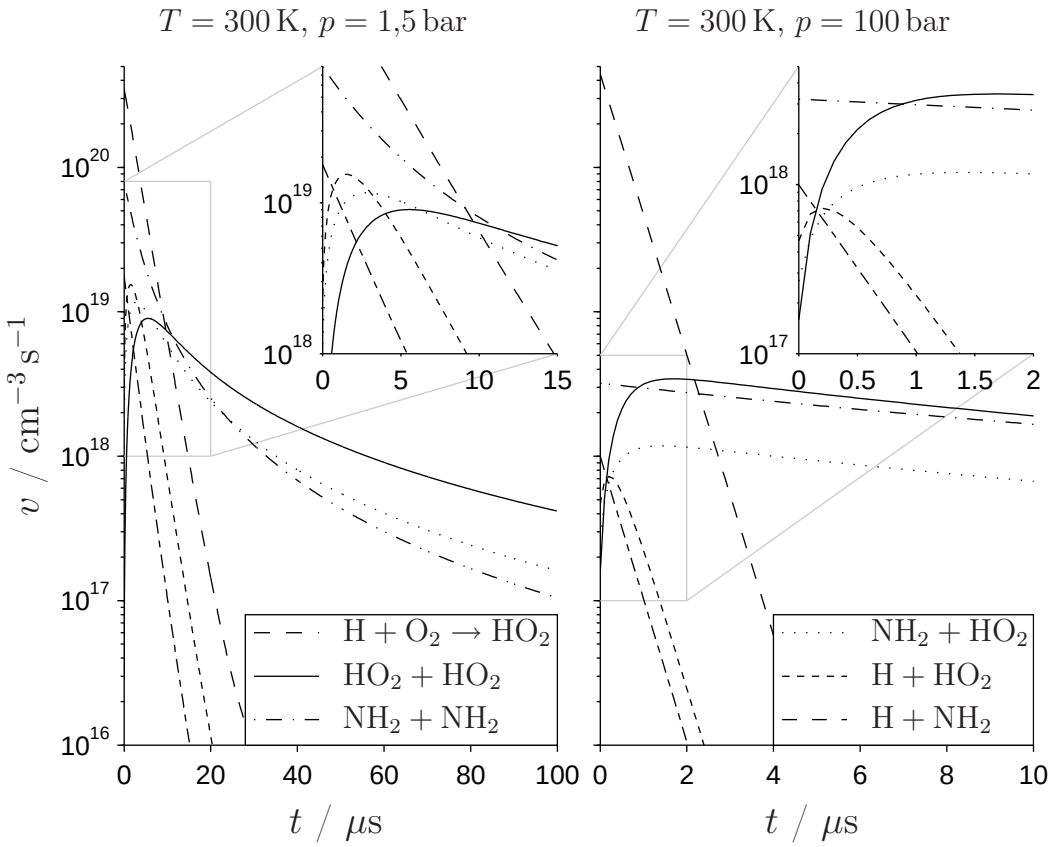

Abbildung 5.2: Simulation des Reaktionsmechanismus

nationsreaktionen von $HO_2 + HO_2$ (R5.2) und $NH_2 + NH_2$ (R5.3). Die Konzentration von HO_2 wächst also nicht nur entsprechend einer monoexponentiellen Sättigungsfunktion, sondern durchläuft ein Maximum und fällt dann aufgrund der Reaktion R5.2 wieder ab. In Abbildung 5.2 ist die gleiche Simulation noch einmal für zwei verschiedene Drücke dargestellt, nur werden dieses Mal nicht die Konzentrationen gegen die Zeit aufgetragen, sondern die Reaktionsgeschwindigkeiten $v = \mathrm{d}c/\mathrm{d}t$, also die Konzentrationsflüsse entlang den einzelnen Reaktionskanälen. In dieser Auftragung kann man eindeutig erkennen, welche Reaktionen maßgeblich an der Kinetik beteiligt sind. Zusätzlich zu den schon genannten Reaktionen beeinflussen also die Reaktionen R5.4 und in geringerem Maße R5.5 und R5.6 das Reaktionsgeschehen.

Insgesamt ist der aufgestellte Reaktionsmechanismus mit zumindest 4 maßgeblich beteiligten Reaktionen, von denen nur Reaktion R5.1 nach pseudo-erster

Ordnung abläuft, so kompliziert, daß es nicht mehr möglich ist, die gekoppelten Differentialgleichungen der Geschwindigkeitsgesetze analytisch zu lösen. Es ist auch nicht möglich, den Mechanismus durch Annahme von Quasistationaritäten zu vereinfachen, da, wie man aus Abb. 5.1 erkennt, alle wichtigen Spezies einer starken Dynamik unterliegen. Deshalb war es zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit notwendig, die in den Messungen erhaltenen Signale (vgl. Abschn. 5.3) numerisch mit Hilfe des oben angegebenen Mechanismus anzupassen.

Bei dieser Anpassung wurden außer der gesuchten Reaktionsgeschwindigkeit auch die Reaktion R5.2 sowie die H-Atom-Startkonzentration als Anpaßparameter verwendet. Reaktion R5.2 wurde verwendet, um alle im Mechanismus evtl. unberücksichtigten HO_2-verbrauchenden Reaktionen abzudecken. Die Signale wurden i. allg. nur bis zur zehn- bis zwanzigfachen Anstiegszeit angepaßt, weil es sonst nicht mehr möglich war, eine befriedigende Übereinstimmung des Signals mit der Anpassung zu erzielen. Am HO_2-Abbau sind in diesem System zu viele Reaktionen beteiligt, deren Geschwindigkeitskonstanten nur ungenügend bekannt sind. Ziel dieser Arbeit ist aber die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der HO_2-Bildung, welche nach zehn Anstiegszeiten als abgeschlossen zu bezeichnen ist, so daß diese Begrenzung das Ergebnis nicht beeinflußt.

5.2 Spektren der beteiligten Moleküle

Der Nachweis der HO_2-Moleküle, welche aus Reaktion R5.1 entstehen, erfolgte bei 230 nm mittels zeitaufgelöster UV-Absorptionsspektroskopie (vgl. Abschnitt 4.2.2). Aus einer Auftragung der Absorptionsquerschnitte gegen die Wellenlänge für die wichtigsten auftretenden Moleküle und Radikale ist ersichtlich, ob andere während der Reaktion entstehende Spezies bei der untersuchten Wellenlänge einen zum HO_2 vergleichbaren Absorptionsquerschnitt aufweisen.

Abbildung 5.3 zeigt die Spektren von HO_2 [131], NH_3 [141,142], H_2O_2 [130] und N_2H_4 [143]. Außerdem ist in der Reaktionsmischung natürlich auch noch Sauerstoff (O_2) enthalten. Dieser liegt zwar in bis zu 1000fach höherer Konzentration als HO_2 vor, hat aber einen um den Faktor 10^6 kleineren Absorptionsquerschnitt [130], so daß er keinen Einfluß auf das beobachtete Signal hat. Im Gegensatz dazu haben die während der Reaktion gebildeten Produkte Hydrazin N_2H_4 und Wasserstoffperoxid H_2O_2 Absorptionsquerschnitte, die bei 230 nm ca. $^1/_4$

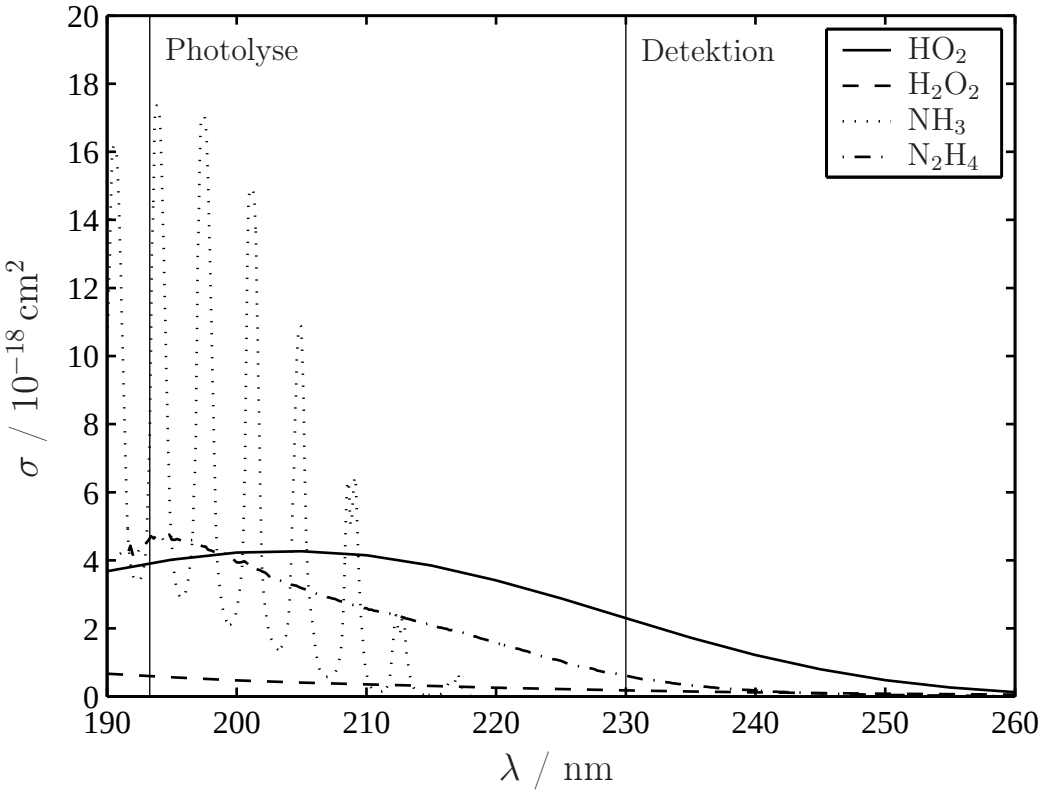

Abbildung 5.3: Spektren von HO_2, NH_3, H_2O_2 und N_2H_4

resp. $^1/_{12}$ des Absorptionsquerschnitts des Hydroperoxylradikals HO_2 betragen. Da diese beiden Moleküle erst im späteren Reaktionsverlauf, nach Abschluß von Reaktion R5.1, nennenswerte Konzentrationen erreichen, haben diese nur einen geringen Einfluß auf den Anstieg des Signals bei kurzen Zeiten. Sie wurden trotzdem in der Anpassung des Mechanismus an die Signale berücksichtigt (vgl. Abschn. 5.1). Die Temperaturabhängigkeit des UV-Absorptionsspektrums von HO_2 wurde von Lightfoot *et al.* [144] bis zu 777 K experimentell ermittelt. Aus diesen Messungen folgt, daß HO_2 einen isosbestischen Punkt bei ca. 235 nm besitzt. Ein isosbestischer Punkt, ist eine Stelle im Spektrum, an der sich der Absorptionsquerschnitt nur wenig mit der Temperatur ändert. Selbst bei der in dieser Arbeit genutzten Detektionswellenlänge von 230 nm ändert sich der Extinktionskoeffizient um weniger als 3 % zwischen Raumtemperatur und 777 K. Das HO_2-Spektrum könnte auch druckabhängig sein, wobei sich das Maximum bei hohen Drücken in den längerwelligen Bereich verschieben würde. Der Anstieg der HO_2-Konzentration ist aber vorwiegend durch die nach pseudo-erster

Ordnung ablaufende Reaktion R5.1 bestimmt und somit relativ unabhängig vom absoluten HO_2-Absorptionsquerschnitt.

Aus Abb. 5.3 läßt sich auch erkennen, daß bei der Photolyse mit 193 nm ausschließlich Ammoniak (NH_3) angeregt wird, weil es bei dieser Wellenlänge einen sehr hohen Absorptionsquerschnitt von ca. $10^{-17}\,\mathrm{cm}^2$ hat. Die anderen in Abb. 5.3 aufgeführten Spezies liegen vor dem Start der Reaktion durch die Photolyse noch nicht vor und Sauerstoff hat, wie schon erwähnt, eine viel zu kleine Extinktion. In den Experimenten stellte sich heraus, daß der Absorptionsquerschnitt von Ammoniak sowohl mit dem Druck als auch mit der Temperatur leicht abnahm. Die Messung der Laserintensität (vgl. Abschn. 4.3) hinter der Meßzelle erfolgte mit einem Energiemeßkopf sowohl in Abwesenheit von Ammoniak, als auch mit Mischungen, die Ammoniak enthielten, so daß sich aus der bekannten Ammoniakkonzentration mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes

$$\ln \frac{I}{I_0} = -\sigma \cdot {}^1N \cdot d \qquad (5.1)$$

mit: I/I_0 : Laserintensität mit/ohne Ammoniak
σ : Absorptionsquerschnitt von Ammoniak
${}^1N$: Teilchendichte von Ammoniak
d : Absorptionsstrecke

der Absorptionsquerschnitt σ_{NH_3} berechnen ließ. Der Absorptionsquerschnitt sank bei den höchsten Drucken und Temperaturen (950 bar, 700 K) bis auf $4{\cdot}10^{-18}\,\mathrm{cm}^2$ ab. Die Konzentration von Ammoniak in der Gasmischung wurde so eingestellt, daß ca. 30 % des Laserlichts absorbiert wurden (vgl. Abschn. 4.4.3). Dies stellte einen Kompromiß zwischen einerseits zunehmender Signalqualität und andererseits steigendem H-Atom-Konzentrationsgefälle bei höherer Ammoniakkonzentration dar.

5.3 Meßsignale

Ein typisches Signal, wie es nach nur einem Laserpuls entsteht, ist in Abbildung 5.4 zu sehen (hellgrau im Hintergrund). Dieses Signal entsteht, indem das Licht einer Hg-Xe-Bogenlampe, nachdem es die Meßzelle und den Monochromator passiert hat, auf einen Photomultiplier fällt und dort in ein Spannungssignal umgewandelt wird, welches nach Passieren eines Impedanzwandlers mit Hilfe eines Differentialverstärkers ca. 60fach verstärkt wird (vgl. Abschn. 4.3).

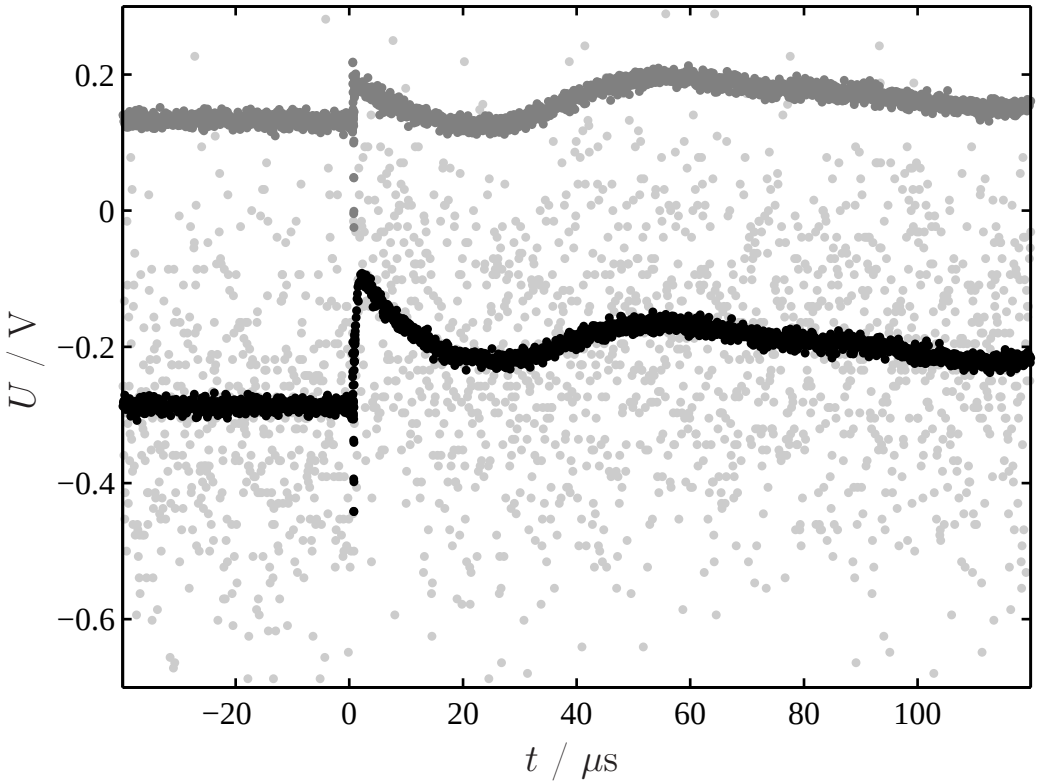

Abbildung 5.4: Signal nach 1 Laserpuls (hellgrau), Mittelwert von 1000 Signalen (schwarz) und 1000 Hintergrundsignalen (dunkelgrau) bei $T = 400\,\mathrm{K}$ und $p = 900\,\mathrm{bar}$

Aus einem solchen Signal läßt sich noch nichts ermitteln, weil das Signal/Rausch-Verhältnis viel zu gering ist. Deshalb wurde i. allg. der Mittelwert aus 1000 solcher Signale bestimmt. Daraus ergaben sich dann Signale, wie z. B. in Abb. 5.4 in schwarz dargestellt. Es ist leicht zu erkennen, daß sich das Signal anders verhält als die in Abschnitt 5.1 simulierte HO_2-Konzentration (vgl. Abb. 5.1). Zum Beispiel steigt es nach ca. $30\,\mu\mathrm{s}$ wieder an, während die HO_2-Konzentration nach Erreichen des Maximums stetig abnimmt. Außerdem läßt sich an diesem Signal nicht erkennen, ob evtl. auch zu früheren Zeiten irgendwelche, durch die Signalaufnahme bedingte, äußere Einflüsse das Signal verändern. Deshalb wurden Messungen durchgeführt, bei denen unter sonst gleichen Bedingungen nur das reine Badgas (He, Ar) durch die Zelle strömte. Ein Hintergrundsignal, das dabei erhalten wurde, ist in Abb. 5.4 in dunkelgrau dargestellt. Es wurde zur besseren Unterscheidbarkeit nach oben verschoben.

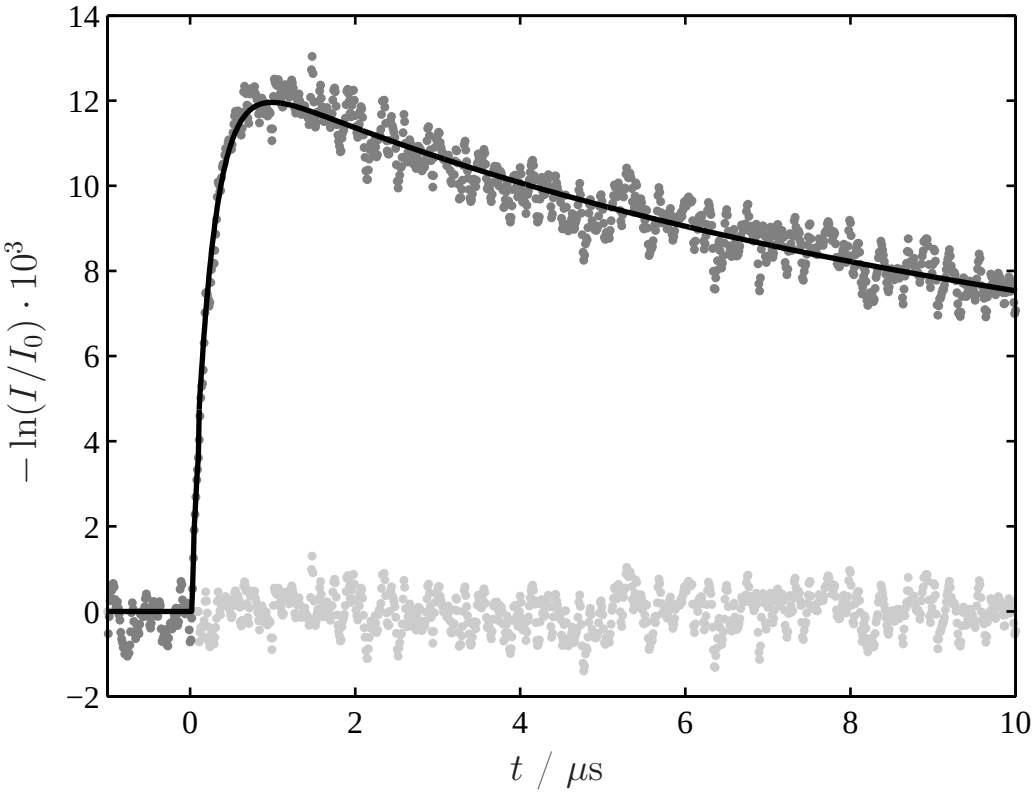

Abbildung 5.5: Typisches Signal (•), Anpassung (▬) und Residuen (•), gemessen bei $T = 400\,\mathrm{K}$ und $p = 900\,\mathrm{bar}$ in Argon

Diese Hintergundsignale wiesen eine kurze Spannungsspitze sowie einen Sprung direkt nach dem Laserpuls bei $t = 0$ und anschließend einen wellenförmigen Verlauf auf. Die kurzfristige Spannungsspitze wird durch Laserlicht oder davon hervorgerufenes Fluoreszenzlicht erzeugt, welches die Lichtintensität kurzzeitig erhöht (kürzer als die Zeitauflösung von 50 ns, vgl. Abschn. 4.3). Der Sprung ist auf temporäre Verminderung der Transmissivität der Fenster und der dielektrischen Spiegel zurückzuführen. Die Verminderung der Durchlässigkeit hielt bis ca. 0,2 ms an und war bei einer Wellenlänge von 350 nm am ausgeprägtesten. Der Anstieg bei 30 μs ist auf die Absorption von Ozon, das sich außerhalb der Meßzelle nach Sauerstoffphotolyse unter ambienten Bedingungen bildete, zurückzuführen. Dies konnte vermindert werden, indem vor den Fenstern der Zelle Röhrchen angebracht wurden, welche mit Stickstoff gespült werden konnten. Der Effekt ließ sich aber nicht komplett vermeiden.

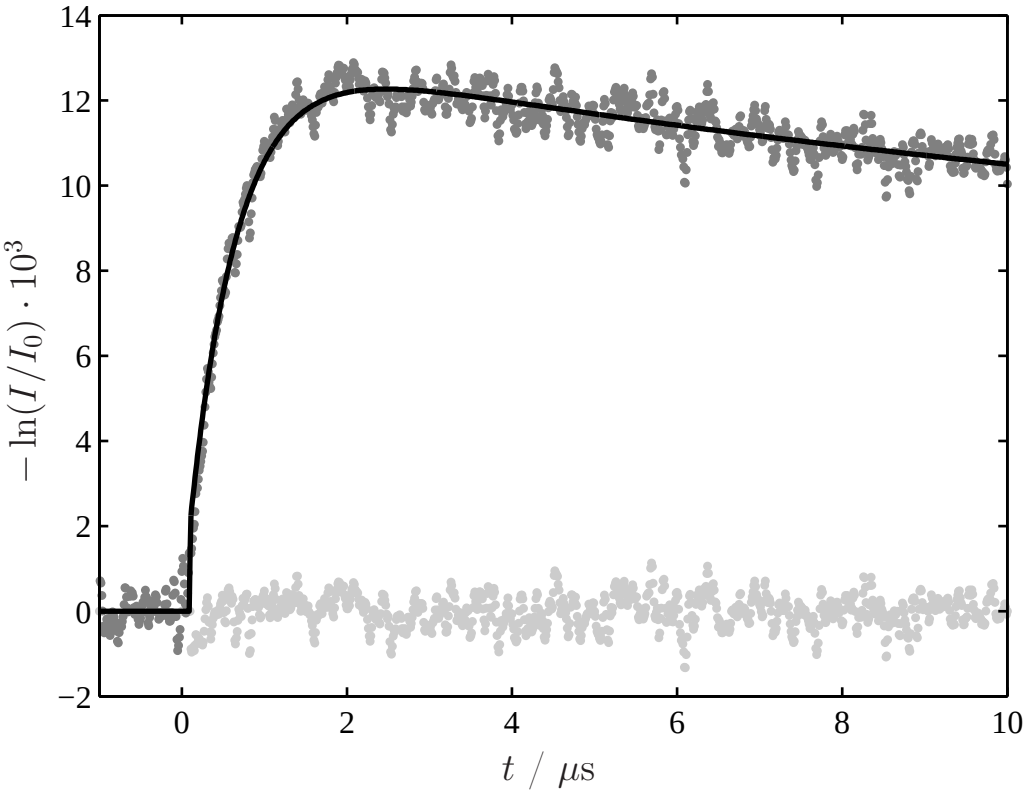

Abbildung 5.6: Typisches Signal (●), Anpassung (▬) und Residuen (●), gemessen bei $T = 600\,\mathrm{K}$ und $p = 900\,\mathrm{bar}$ in Helium

Aus den so erhaltenen Signalen und Hintergrundsignalen wurden die für die Auswertung benötigten Absorptions-Zeit-Kurven ermittelt. Dazu wurde zuerst nur das Badgas durch die Zelle geleitet und 1000 Hintergrundsignale gemittelt. Während die Mischung durch die Zelle strömte, wurden 1000 Signale aufgenommen, und anschließend wurde nochmals ein gemitteltes Hintergrundsignal gemessen. Der Mittelwert aus den beiden Hintergrundsignalen wurde dann von dem eigentlichen Meßsignal abgezogen und somit ein ungestörtes Spannungs-Zeit-Signal erhalten. Der Zeitnullpunkt dieses Spannungssignals wurde anhand der Spannungsspitze ermittelt, weil daraus der, im Rahmen der Zeitauflösung, exakte Zeitpunkt des Laserpulses bestimmbar ist. Das Signal wurde entsprechend horizontal verschoben. Eine leichte vertikale Verschiebung, die das Signal auch nach Abzug des Hintergrundsignals noch aufweist, wurde durch Abzug des Mittelwerts der vor dem Laserpuls aufgenommenen Meßwerte (zwischen -40 und $-1\,\mu\mathrm{s}$) behoben. Anschließend wurde das Signal durch den Verstärkungs-

faktor des Differentialverstärkers geteilt und mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes *5.1* in eine Absorptions-Zeit-Kurve umgewandelt. Im Gegensatz zu früheren Arbeiten [96, 97] war es somit möglich, Signale zu erhalten, die weder zeitlich versetzt waren, noch einen vertikalen Offset enthielten. Somit konnten Anpaßparameter eingespart werden.

Zwei solche Kurven sind in den Abbildungen 5.5 und 5.6 dargestellt (dunkelgraue Punkte). Abgebildet sind ebenfalls eine Anpassung des Mechanismus (schwarze Linie) und die zugehörigen Residuen (hellgraue Punkte) (vgl. Abschn. 5.1).

5.4 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten aus der numerischen Anpassung der Signale

Aus der Anpassung erhält man eine Geschwindigkeitskonstante k_1 für die Bedingungen, bei denen das Experiment durchgeführt wurde. Um herauszufinden, ob diese Geschwindigkeitskonstante tatsächlich der Reaktion R5.1 entspricht, können verschiedene Tests durchgeführt werden.

1. Wie sieht das Signal aus, wenn der Reaktionsmischung kein Ammoniak zugesetzt wird?
2. Welche Signale erhält man, wenn kein Sauerstoff zugesetzt wird?
3. Welchen Einfluß hat die Sauerstoffkonzentration auf k_1?
4. Ist die Kinetik von der Laserintensität abhängig?
5. Welchen Einfluß hat die Strömungsgeschwindigkeit auf k_1?
6. Sind die Ergebnisse von der H-Atom-Quelle abhängig?

zu 1. In Abwesenheit von Ammoniak ist kein Signal zu erkennen. Es könnte zwar Sauerstoff photolysiert werden, der Absorptionsquerschnitt ist aber so klein (vgl. Abschn. 5.2), daß nur sehr wenig Sauerstoffatome produziert werden. Das daraus nach Reaktion R5.15 gebildete Ozon hat zwar einen etwa doppelt so hohen Absorptionsquerschnitt [131] wie HO_2, kann aber aufgrund der geringen Konzentration kein meßbares Signal hervorrufen.

zu 2. Bei einem Druck von 100 bar ist keinerlei Signal meßbar. Bei 900 bar wurde hingegen ein sehr kleines Signal mit einer Signalhöhe ca. 0,7 ‰ und einer Anstiegszeit 30 μs gefunden. Dieses ist auf den schon im reinen Badgas (vgl. Tab. 4.1) enthaltenen Sauerstoff zurückzuführen. Das Signal ist aber zu klein und zu langsam, als daß es die Kinetik merklich beeinflussen könnte.

zu 3. Wenn der Mechanismus tatsächlich komplett in allen Einzelheiten bekannt ist, sollte die Geschwindigkeitskonstante k_1 unabhängig von der Sauerstoffkonzentration sein. Dies ist i. allg. aber nicht gegeben, so daß es doch Abweichungen gibt. Trotzdem ist es möglich, die Geschwindigkeitskonstante von R5.1 zu ermitteln (siehe Abschn. 5.5).

zu 4. Um die Abhängigkeit der Signale von der Laserintensität zu untersuchen, wurde das Experiment bei gleicher Gasmischung mit zwei verschiedenen Laserintensitäten durchgeführt, wobei im zweiten Fall die Intensität auf ca. $^1/_3$ abgesenkt wurde. Bei der Anpassung der Signale ergab sich eine Reproduzierbarkeit von k_1 mit einem Fehler von unter 7 %.

zu 5. Bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten und niedrigen Drücken ergaben sich zu hohe Werte für k_1. Durch Messung des Druckes sowohl vor als auch hinter der Hochdruckzelle stellte sich heraus, daß es zu einem starken Druckverlust kommt. Dies liegt an der ca. 1,5 m langen Kapillare, durch welche das Gas nach der Druckmessung noch strömen muß, bevor es in die Zelle gelangt (vgl. Abschn. 4.1.6). Die Druckmessung hinter der Zelle erfolgte sehr dicht an deren Ausgang, so daß hier der tatsächliche Druck in der Hochdruckzelle bestimmt werden konnte. Der Druckverlust war besonders hoch bei niedrigen Drücken und erreichte 20 % bei 3 bar und einer Strömungsgeschwindigkeit von 6 slm.

Die meisten dieser Fragen wurden in dieser Arbeit erörtert, lediglich die Abhängigkeit von der H-Atom-Quelle wurde noch nicht untersucht. Dies bleibt weiterführenden Arbeiten vorbehalten.

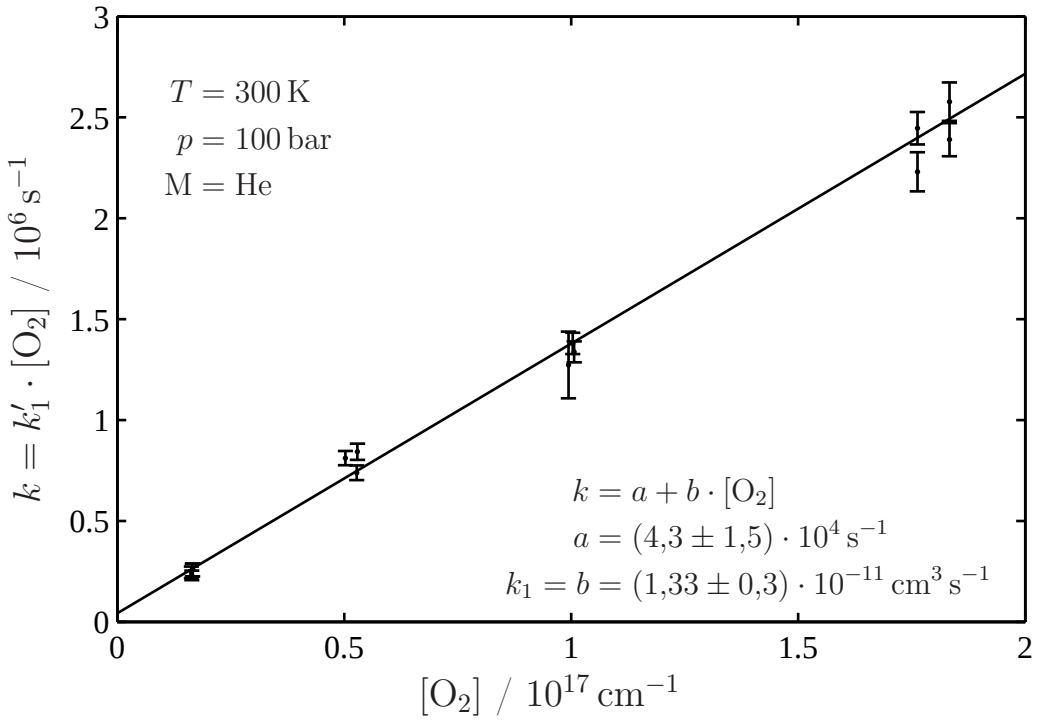

Abbildung 5.7: Auftragung von $k_1' \cdot [\mathrm{O_2}]$ gegen $[\mathrm{O_2}]$

5.5 Einfluß der Sauerstoffkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Der Anstieg der HO_2-Konzentration nach Reaktion R5.1 ist nicht nur von Geschwindigkeitskonstanten k_1 abhängig, sondern auch von der Sauerstoffkonzentration. Das bedeutet, daß die Anstiegszeit τ vom Produkt aus k_1 und $[\mathrm{O_2}]$ abhängt

$$\tau = k^{-1} = (k_1 \cdot [\mathrm{O_2}])^{-1}. \tag{5.2}$$

Es ist also eigentlich nur die kombinierte Geschwindigkeitskonstante k meßbar. k_1 ergibt sich dann aus der bekannten Sauerstoffkonzentration. Stellt sich nun eine Abhängigkeit der in der Anpassung der Meßsignale bestimmten Geschwindigkeitskonstanten k_1' heraus, so kann dies an parallelen, im Mechanismus nicht oder nur ungenügend berücksichtigten Reaktionen liegen, an der schon im Badgas enthaltenen Sauerstoffkonzentration (vgl. Abschn. 5.4) und anderen H-Atom verbrauchenden Effekten liegen.

Wenn diese Effekte unabhängig von der Sauerstoffkonzentration sind, läßt sich die reale Geschwindigkeitskonstante k_1 durch eine lineare Auftragung des Produkts $k_1' \cdot [O_2]$ gegen die Sauerstoffkonzentration $[O_2]$ bestimmen. Die Geradensteigung entspricht dann k_1, und die Nebeneffekte werden im Ordinatenabschnitt zusammengefaßt. So eine Auftragung ist am Beispiel der Reaktion in Helium als Badgas bei 300 K und 100 bar in Abbildung 5.7 dargestellt. Vor allem bei hohen Drücken und Temperaturen wurde eine solche Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration beobachtet. Dies liegt vermutlich daran, daß viele der im Mechanismus verwendeten Geschwindigkeitskonstanten in diesem Bereich nur ungenau bekannt sind. Außerdem könnten bei hohen Drücken im Mechanismus nicht berücksichtigte komplexbildende Reaktionen, welche häufig nur unzureichend untersucht sind, eine Rolle spielen.

5.6 Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse vorgestellt, die mit Hilfe der in den Abschnitten 5.1–5.5 gezeigten Methoden ausgewertet wurden. Die gemessenen Signale erstrecken sich über einen Temperaturbereich von 300 bis 700 K. Der Druck wurde von 1,5 bis 950 bar variiert. Als Stoßgase kamen Helium und Argon zum Einsatz. Im Anhang sind die gemittelten bzw. aus linearen Auftragungen erhaltenen (vgl. Abschn. 5.5) Ergebnisse tabellarisch aufgeführt. Die Tabellen sind in der Reihenfolge Badgas, Temperatur und Druck gegliedert. Zur Berechnung der Badgasdichten wurden druckabhängige spezifische Volumina bzw. Dichten einem Tabellenwerk [145] entnommen und für nicht vorhandene Werte interpoliert. Am Ende dieses Abschnitts erfolgt auch die graphische Darstellung der Ergebnisse. In den Abbildungen 5.8 und 5.9 sind zur besseren Übersicht jeweils im oberen Teil die Ergebnisse für 300 K und 500 K dargestellt und im unteren Teil die Messungen bei 400 K, 600 K und 700 K.

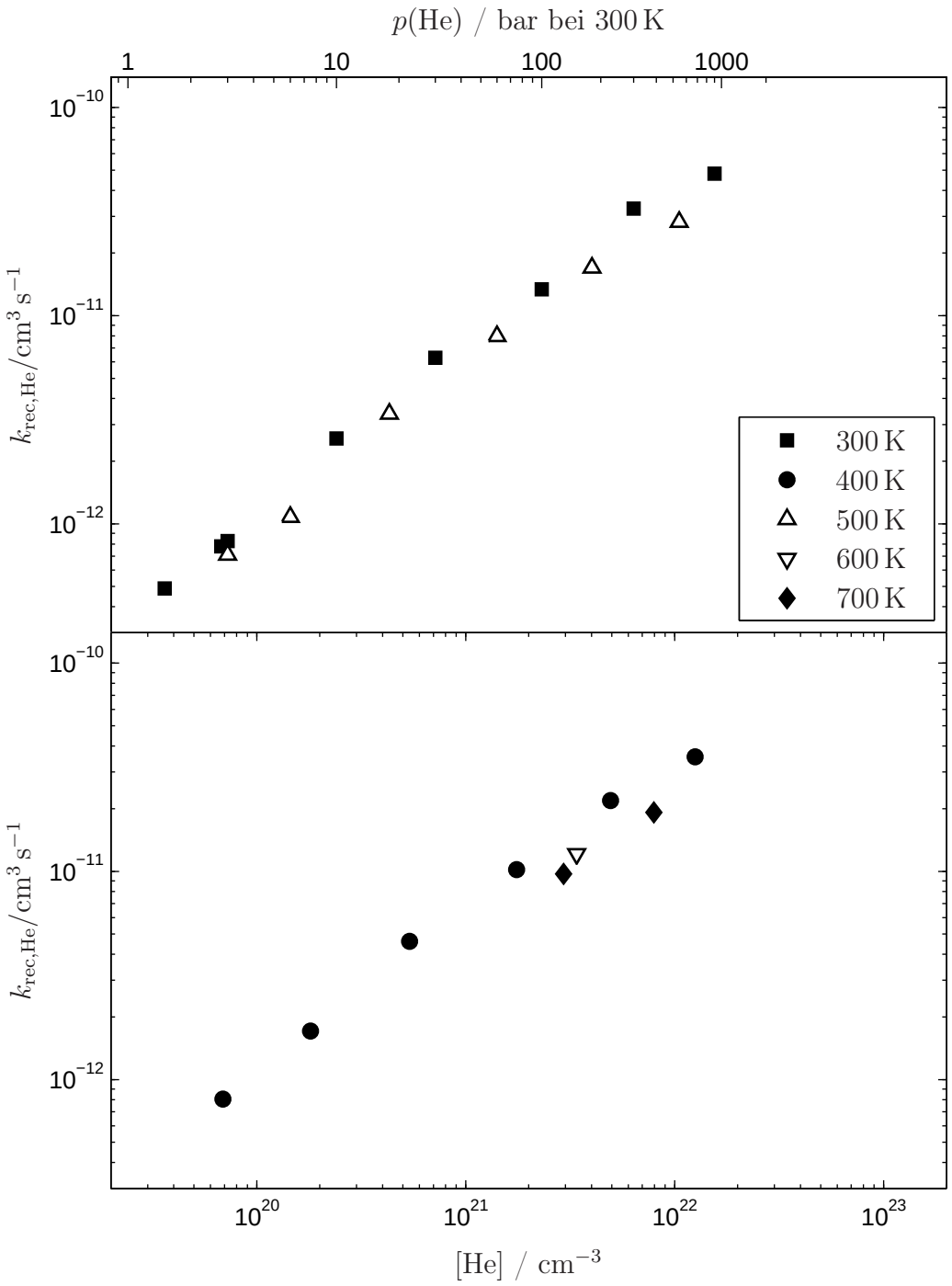

Abbildung 5.8: Meßwerte für k_{rec} in Helium als Badgas

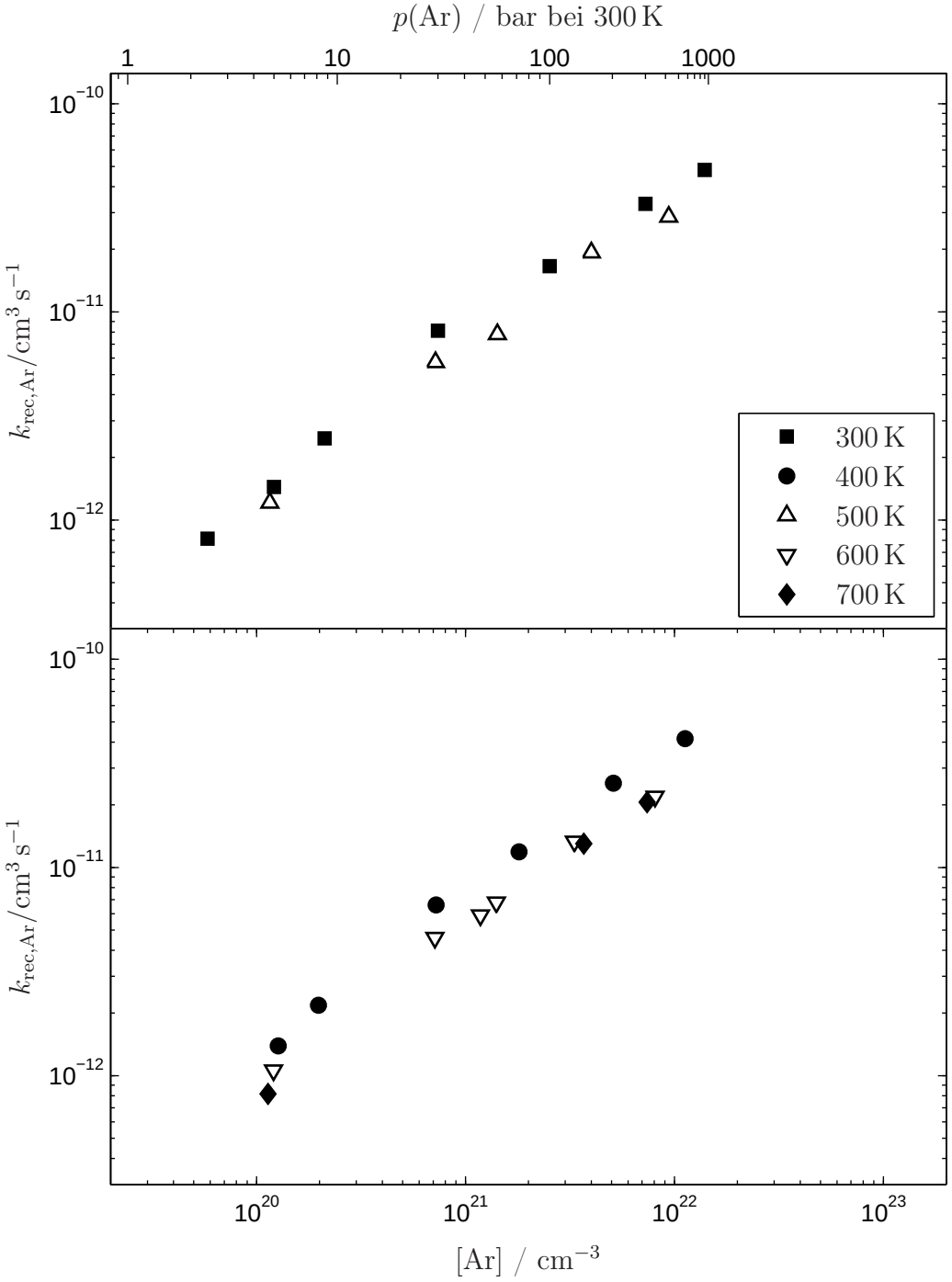

Abbildung 5.9: Meßwerte für k_{rec} in Argon als Badgas

Kapitel 6

Diskussion

In diesem Kapitel werden die Hoch- und Niederdruckgrenzwerte der Falloff-Kurven sowie deren Temperaturabhängigkeit für die in Abschnitt 5.6 vorgestellten Ergebnisse ermittelt und diskutiert. Weiterhin werden die Einflüsse des Radikal-Komplex-Mechanismus und der Diffusion (vgl. Abschn. 3.1.2 und 3.2) auf die Falloff-Kurven betrachtet. Die Ergebnisse werden anschließend noch mit experimentellen und theoretischen Resultaten anderer Arbeiten (siehe Kap. 2) verglichen.

6.1 Hoch- und Niederdruckgrenzwerte

Die in den Abbildungen 5.8 und 5.9 dargestellten Meßwerte wurden mit Hilfe von Falloff-Kurven gemäß Gleichung *3.36* angepaßt, wobei vorerst die von Troe entwickelte symmetrische Form gemäß Gleichung *3.37* [74, 75] angewandt wurde. Für die Niederdruckgeschwindigkeitskonstanten von Argon wurde die von Troe [31] angegebene Beziehung *2.3* verwendet. Wie schon in Abschnitt 2.2 beschrieben, wurde für Helium eine Geschwindigkeitskonstante mit der gleichen Temperaturabhängigkeit und dem Raumtemperaturwert aus Ref. [24] hinzugezogen.

Für den Hochdruckgrenzwert wurde der Ausdruck *2.1* und die darin enthaltene Temperaturabhängigkeit verwendet. Die Parameter wurden dann systematisch variiert, um eine Anpassung der Falloff-Kurven an die experimentellen Ergebnisse zu erzielen.

Zuerst wurden die Messungen für Argon und Helium unabhängig voneinander betrachtet. Dabei wurden alle oben aufgeführten Parameter konstant gehalten

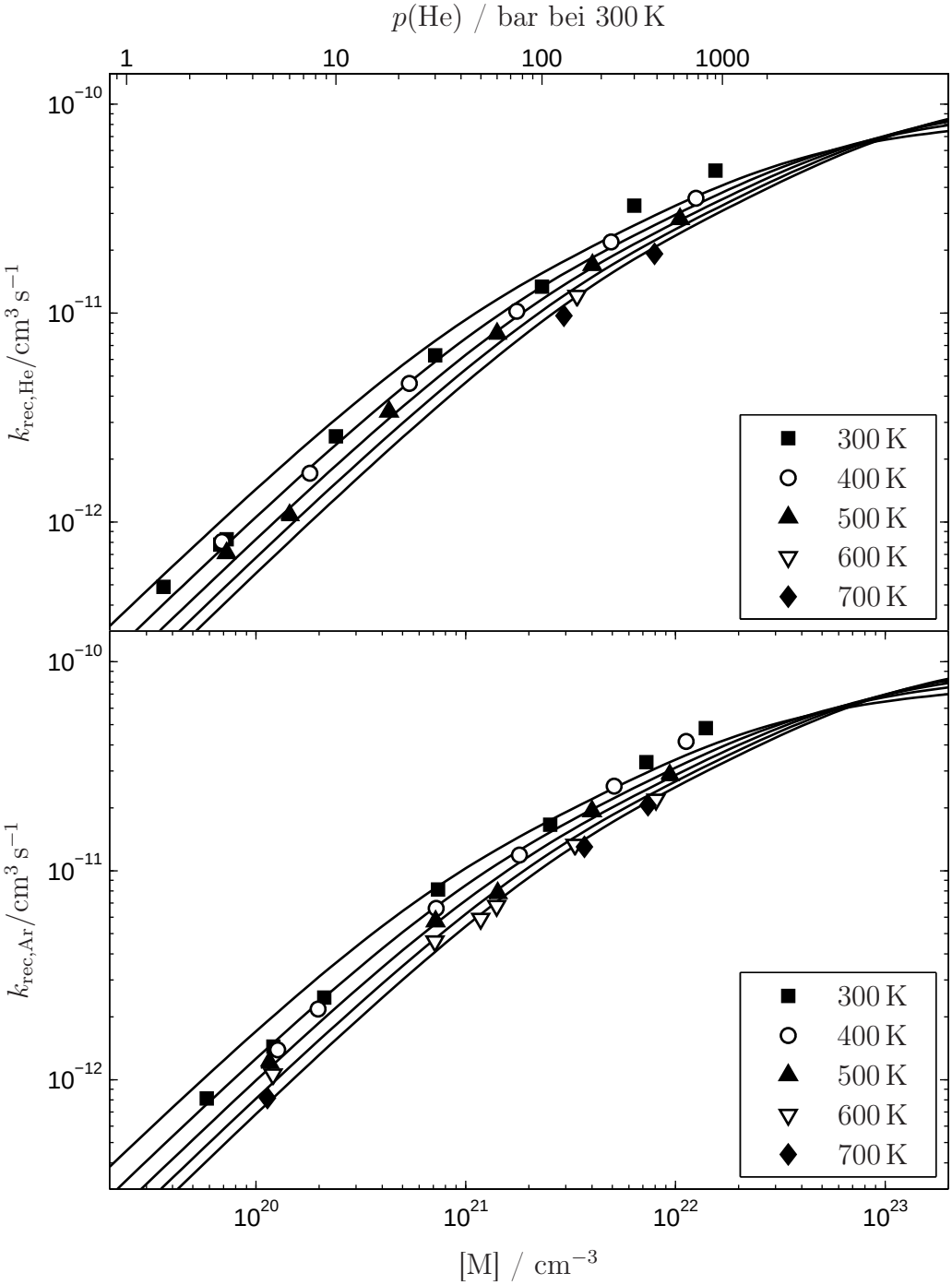

Abbildung 6.1: Anpassung von Falloff-Kurven mit Gl. *3.37*

und nur der Hochdruckgrenzwert angepaßt. Die so erhaltenen Falloff-Kurven sind in Abbildung 6.1 dargestellt. Es ist zu erkennen, daß trotz der Variation von $k_{\mathrm{rec},\infty}$ vor allem bei den hohen Drücken und niedrigen Temperaturen nur eine sehr ungenügende Übereinstimmung mit den Meßwerten zu erzielen ist. Die erhaltenen Werte für den Hochdruckgrenzwert sind

$$k_{\mathrm{rec},\infty}(300\,\mathrm{K}) = (9{,}68 \pm 0{,}84) \cdot 10^{-11}\,\mathrm{cm}^3\,\mathrm{s}^{-1} \quad \text{für Helium}$$
$$k_{\mathrm{rec},\infty}(300\,\mathrm{K}) = (8{,}84 \pm 0{,}71) \cdot 10^{-11}\,\mathrm{cm}^3\,\mathrm{s}^{-1} \quad \text{für Argon.}$$

Die Übereinstimmung läßt sich erhöhen, wenn die Temperaturabhängigkeit $k_{\mathrm{rec},\infty} \sim T^n$ zusätzlich angepaßt wird. Dabei ergibt sich dann aber eine gemäß den gängigen Theorien [40, 41] viel zu niedrige Temperaturabhängigkeit von $n = +0{,}14$ (He) bzw. $n = +0{,}08$ (Ar) (vgl. Abschn. 2.2). Als Hochdruckgrenzwerte bei Raumtemperatur ergeben sich bei dieser Methode 1,06 bzw. $1{,}01 \cdot 10^{-10}\,\mathrm{cm}^3\,\mathrm{s}^{-1}$, was gut mit der Theorie übereinstimmt. Zu beachten ist, daß Reaktion R1.1 eine umgekehrte Temperaturabhängigkeit im Niederdruckbereich und im Hochdruckbereich zeigt, so daß sich die Falloff-Kurven der verschiedenen Temperaturen kreuzen.

Da die Anpassung anhand der traditionellen symmetrischen Form der Falloff-Kurve nur ungenügend war, wurde die von Troe [31] entwickelte asymmetrische Form des Verbreiterungsfaktors (Gl. *2.5*) angewendet. Dies stellt die detaillierteste verfügbare Beschreibung des Falloff-Bereichs der in dieser Arbeit untersuchten Reaktion R1.1 dar. Entsprechende Falloff-Kurven, bei denen wiederum nur $k_{\mathrm{rec},\infty}$ angepaßt wurde, sind in Abbildung 6.2 aufgetragen. Diese ergeben im Vergleich zu Abb. 6.1 eine viel bessere Übereinstimmung über den gesamten Druckbereich, wobei wiederum relativ ähnliche und mit Ref. [31] gut übereinstimmende Hochdruckgrenzwerte erhalten werden:

$$k_{\mathrm{rec},\infty}(300\,\mathrm{K}) = (10{,}48 \pm 0{,}83) \cdot 10^{-11}\,\mathrm{cm}^3\,\mathrm{s}^{-1} \quad \text{für Helium}$$
$$k_{\mathrm{rec},\infty}(300\,\mathrm{K}) = (9{,}41 \pm 0{,}65) \cdot 10^{-11}\,\mathrm{cm}^3\,\mathrm{s}^{-1} \quad \text{für Argon.}$$

Nach dem Energie-Transfer-Mechanismus sollte der Hochdruckgrenzwert einer Rekombinationsreaktion unabhängig vom verwendeten Stoßgas sein (vgl. Abschn. 3.4.1). Aus diesem Grund wurden noch einmal alle Messungen von Helium und Argon gemeinsam unter Variation von $k_{\mathrm{rec},\infty}$ angepaßt. Es zeigte sich, daß eine Anpassung an einen gemeinsamen Hochdruckgrenzwert möglich ist, ohne

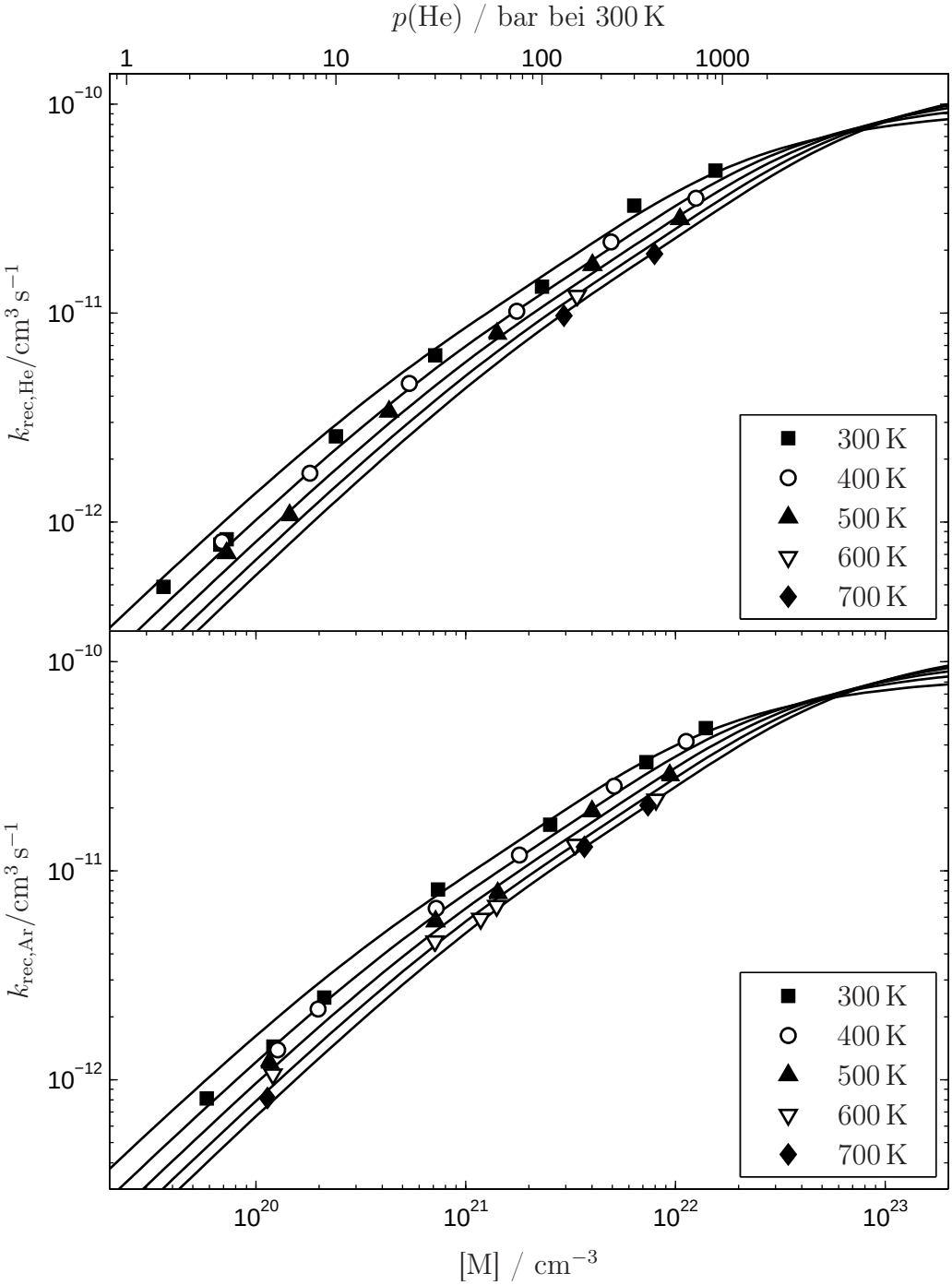

Abbildung 6.2: Anpassung von Falloff-Kurven mit Gl. 2.5

sichtbare Veränderung der Kurven gegenüber den unabhängigen Anpassungen. Dabei ergab sich ein Wert von

$$k_{\mathrm{rec},\infty} = (9{,}85 \pm 0{,}55) \cdot 10^{-11} \left(\frac{T}{300\,\mathrm{K}}\right)^{+0{,}44} \mathrm{cm}^3\,\mathrm{s}^{-1} \ . \tag{6.1}$$

Anschließend wurde noch die Variabilität der Temperaturabhängigkeit n und des Verbreiterungsfaktors F_{cent} in Abhängigkeit dieses Hochdruckgrenzwertes untersucht. Dabei ergibt sich

$$F_{\mathrm{cent}} = 0{,}5 \pm 0{,}1 \tag{6.2}$$

$$n = 0{,}51 \pm 0{,}14 \ . \tag{6.3}$$

Dies steht in guter Übereinstimmung mit den von Troe [31] theoretisch ermittelten Werten. Zusammenfassend ergibt sich also für die Reaktion $H+O_2+M \rightarrow HO_2 + M$ ein Hochdruckgrenzwert von

$$k_{\mathrm{rec},\infty} = (9{,}85 \pm 0{,}55) \cdot 10^{-11} \left(\frac{T}{300\,\mathrm{K}}\right)^{+0{,}51\pm0{,}14} \mathrm{cm}^3\,\mathrm{s}^{-1} \ . \tag{6.4}$$

Die Messungen dieser Arbeit wurden bei zu hohen Drücken durchgeführt, um Niederdruckgrenzwerte bestimmen zu können. Trotzdem soll zumindest die Übereinstimmung der Messungen mit bei niedrigen Drücken bestimmten Geschwindigkeitskonstanten ermittelt werden. Dazu wurden unter Fixierung der oben ermittelten Werte und bei konstanter Temperaturabhängigkeit die Niederdruckgrenzwerte von Helium und Argon angepaßt. Dies resultierte in mit den Meßwerten von Michael *et al.* [24] gut übereinstimmenden Ergebnissen.

$$k_{\mathrm{rec},0}/[\mathrm{He}]\,\mathrm{cm}^6\,\mathrm{s}^{-1} = (1{,}81 \pm 0{,}06) \cdot 10^{-32} \left(\frac{T}{300\,\mathrm{K}}\right)^{-1{,}4} \tag{6.5}$$

$$\text{und} \quad k_{\mathrm{rec},0}/[\mathrm{Ar}]\,\mathrm{cm}^6\,\mathrm{s}^{-1} = (2{,}13 \pm 0{,}06) \cdot 10^{-32} \left(\frac{T}{300\,\mathrm{K}}\right)^{-1{,}2} \ . \tag{6.6}$$

Dabei ist anzumerken, daß dies nicht direkt experimentell bestimmte Niederdruckgeschwindigkeitskonstanten, sondern ausschließlich durch die Festlegung aller anderen Parameter erhaltene Werte sind, die sehr stark von den Fehlergrenzen des Hochdruckgrenzwertes und des Verbreiterungsfaktors abhängen. Auch der Hochdruckgrenzwert hängt, wie oben gezeigt, stark vom verwendeten Ausdruck für die Verbreiterung der Falloff-Kurve ab. Abschließend wird in Abbildung 6.3 noch eine doppelt reduzierte Auftragung aller gemessenen Werte

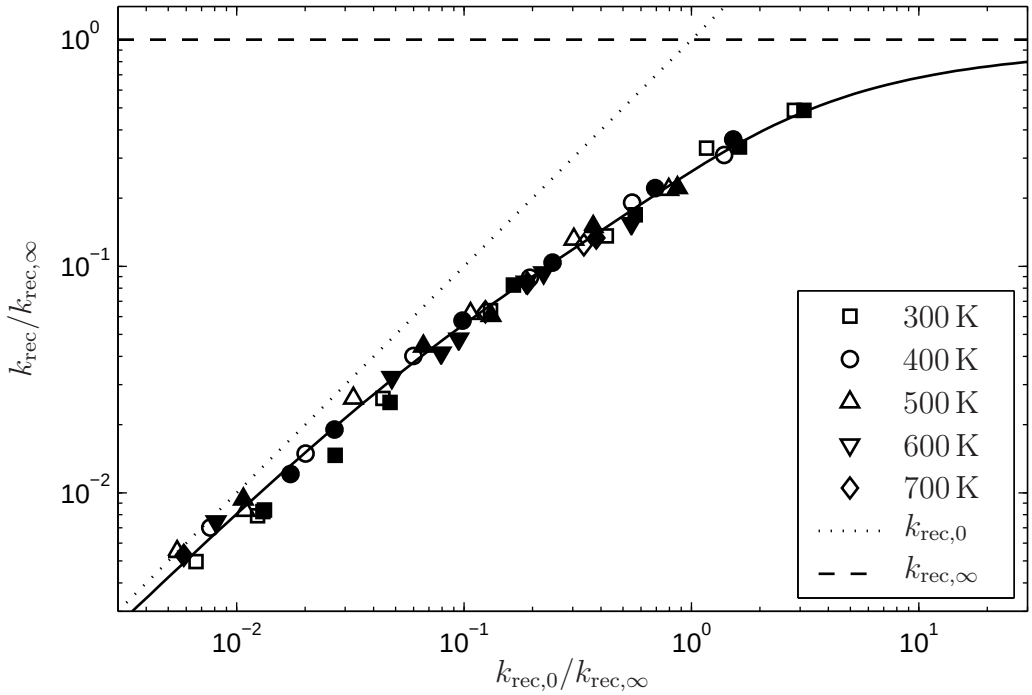

Abbildung 6.3: Doppelt reduzierte Auftragung aller gemessenen Werte in den Badgasen Helium (□○△ ▽◇) und Argon (■●▲▼◆)

gemäß Gleichung *3.27* gezeigt. In dieser Auftragung ist zu erkennen, daß die Messungen konsistent auf der Falloff-Kurve liegen und keine systematischen Abweichungen sichtbar sind.

6.2 Einfluß des Radikal-Komplex-Mechanismus und der Diffusion

Der Radikal-Komplex-Mechanismus wurde schon mehrfach bei Rekombinationsreaktionen von Atomen [146–148] und kleinen Radikalen [97, 140, 149] beobachtet. Neuere Messungen zeigen aber, daß dieser Mechanismus auch bei größeren Radikalen wie z. B. $CCl_3 + Br$, $CCl_3 + CCl_3$ [58] oder sogar bei der Rekombination von Benzylradikalen [150] auftreten kann, also bei Reaktionen, die bei einem Druck von 1 bar schon im „Hochdruckgrenzwert“ angelangt sind und bei denen bisher davon ausgegangen wurde, daß bei höheren Drücken kei-

ne weitere Druckabhängigkeit, abgesehen von der bei extrem hohen Dichten einsetzenden Diffusionskontrolle, auftritt.

Die experimentellen Werte dieser Arbeit geben keinerlei Indizien für die Anwesenheit des Radikal-Komplex-Mechanismus. Effekte, wie sie im Abschnitt 3.1.2 geschildert wurden, sind nicht zu beobachten. Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß dieser Mechanismus nicht trotzdem auftritt. Die Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten von ET- und RK-Mechanismus können immer noch so liegen, daß keine offensichtliche Änderung der Falloff-Kurven auftritt (vgl. Abb. 3.1). Ein weiteres Indiz ist die schon erwähnte Abhängigkeit des Hochdruckgrenzwertes vom verwendeten Badgas, welche nach dem RK-Mechanismus zu erwarten ist, hier aber nicht beobachtet wird. Dies spricht dafür, daß der Radikal-Komplex-Mechanismus bei der in dieser Arbeit analysierten Reaktion nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Auch die Diffusion kann bei Berücksichtigung der gemessenen Werte keinen hohen Einfluß auf die Reaktion haben, da sonst eine starke Absenkung der Meßwerte bei hohen Drücken zu beobachten sein müßte. Um diesen Einfluß abzuschätzen, wurde die Diffusionsgeschwindigkeitskonstante k_{diff} für den höchsten gemessenen Druck (900 bar) bei der niedrigsten Temperatur (300 K) in Argon berechnet. Unter allen anderen Bedingungen, bei niedrigeren Drücken, höheren Temperaturen oder Helium als Badgas, kann die Diffusion nur einen niedrigeren Einfluß auf die experimentellen Meßwerte haben.

Für die Smoluchowski-Beziehung *3.14* wurde zuerst der effektive Einfangabstand R nach Gleichung *3.16* berechnet. Mit dem in Abschnitt 6.1 ermittelten Hochdruckgrenzwert $k_{\mathrm{rec},\infty} = 9{,}85 \cdot 10^{-11}\,\mathrm{cm^3\,s^{-1}}$ und einem spin-statistischen Faktor $\alpha_{\mathrm{spin}} = 1/3$ (vgl. Abschn. 3.3) ergab sich für $R(\mathrm{H{-}O_2})$ ein Wert von 1,9 Å. Zur Berechnung der Diffusionskoeffizienten mit Gleichung *3.17* wurden die aus Streuexperimenten gewonnenen Lennard-Jones-Parameter [151]

$$\varepsilon_{\mathrm{LJ}}(\mathrm{H{-}Ar}) = 23{,}9\,\mathrm{K} \quad \text{und} \quad \sigma_{\mathrm{LJ}}(\mathrm{H{-}Ar}) = 3{,}3\,\text{Å}$$

verwendet. Bei 900 bar wurde $D(\mathrm{H{-}O_2{-}Ar}) \approx 2{\cdot}10^{-7}\,\mathrm{m^2\,s^{-1}}$ für die kombinierte Diffusionskonstante ermittelt. Die Diffusionsgeschwindigkeitskonstante k_{diff} ergibt sich dann zu $4{,}9 \cdot 10^{-10}\,\mathrm{cm^3\,s^{-1}}$, was etwa 10mal höher liegt als der beobachtete Wert von $4{,}8 \cdot 10^{-11}\,\mathrm{cm^3\,s^{-1}}$, und folglich nach Gleichung *3.18* zu einer ca. 10%igen Verminderung von k_{obs} gegenüber k_{rec} führt. Es handelt sich hierbei nur um eine Abschätzung der Auswirkung der Diffusion auf die beobachteten Geschwindigkeitskonstanten. Diese liegt noch innerhalb der Meßgenauigkeit, so daß eine Diffusionskontrolle von Reaktion R1.1 vernachlässigbar ist.

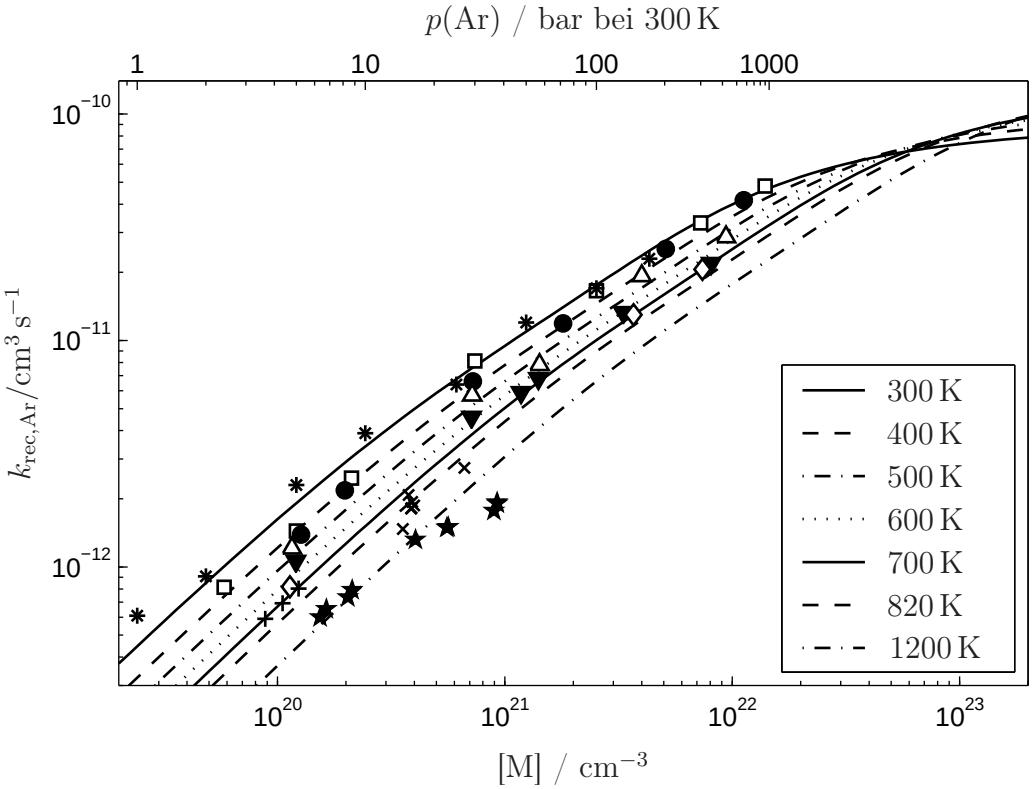

Abbildung 6.4: Vergleich der Messungen dieser Arbeit (□ 300 K, ● 400 K, △ 500 K, ▼ 600 K, ◊ 700 K) mit Experimenten aus der Literatur (∗ [25], + [19], × [22], ★ [23])

6.3 Vergleich mit der Literatur

Um die Ergebnisse dieser Arbeit mit Literaturdaten zu vergleichen, wurden die Messungen im Badgas Argon zusammen mit den Literaturwerten in Abbildung 6.4 aufgetragen. Für das Stoßgas Helium wurde keine solche Auftragung durchgeführt, weil die Reaktion R1.1 bisher noch nicht oberhalb von 1 bar untersucht wurde.

Die Messungen bei 300 K sind die einzigen, die direkt mit früheren Ergebnissen verglichen werden können. Während die Messungen aus dieser Arbeit oberhalb 20 bar gut mit denen von Cobos *et al.* [25] übereinstimmen, unterscheiden sie sich unterhalb von 20 bar dahingehend, daß die ermittelten Werte niedriger und die Messungen von Cobos höher liegen als die theoretische Kurve, die mit

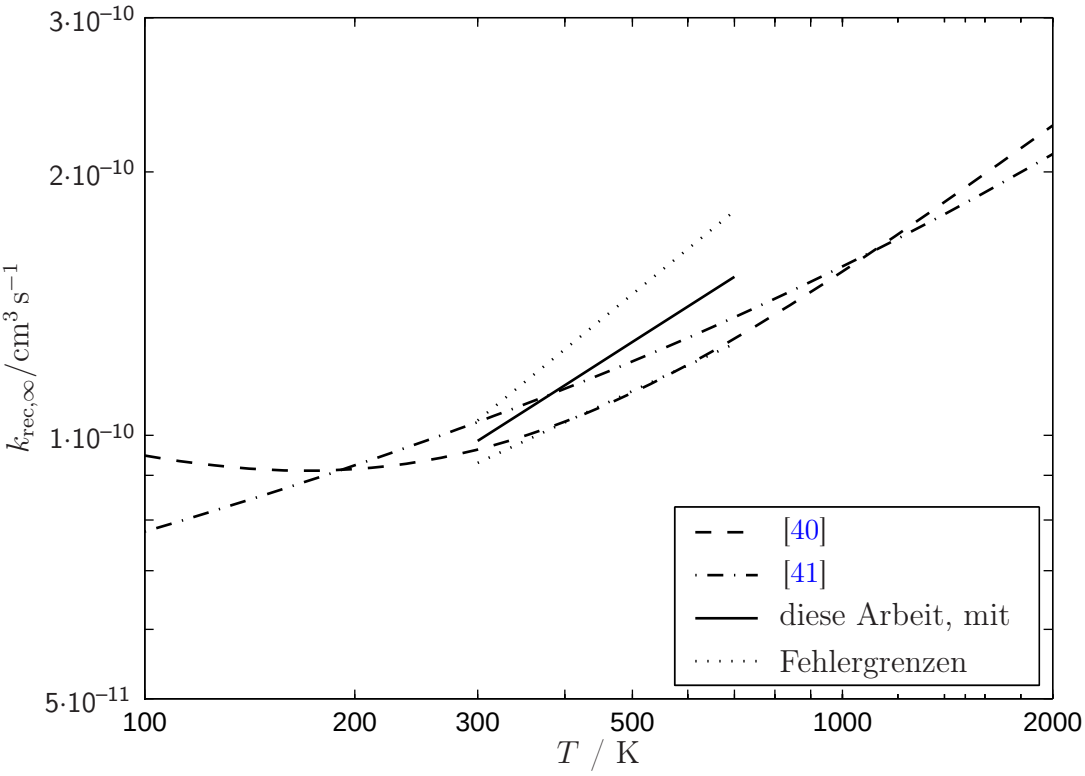

Abbildung 6.5: Temperaturabhängigkeit des Hochdruckgrenzwerts der Reaktion $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$

dem von Michael *et al.* [24] gemessenen Niederdruckgrenzwert berechnet wurde. Daß unsere Werte zu niedrig liegen, könnte auf den schon in Abschnitt 5.4 unter Punkt 5 beschriebenen Effekt des strömungsdynamischen Druckabfalls und andere Meßfehler zurückzuführen sein. Da diese Abweichung nur niedrige Drücke betrifft, sollte dieser Fehler aber keine Auswirkung auf den extrapolierten Hochdruckgrenzwert haben.

Im Widerspruch zu den von Bates *et al.* [23] in Stoßwellenmessungen bei 1200 K gewonnenen Daten, die schon ab 130 bar ein frühzeitiges Abweichen vom Reaktionsverhalten nach dritter Ordnung zeigen, ist dies in unseren Messungen bis 700 K und etwa zehnmal so hohen Badgasdichten nicht zu erkennen. Das von Bates beobachtete Einsetzen des Falloff-Bereichs bei so niedrigen Dichten ist somit für uns nicht nachvollziehbar.

Die Temperaturabhängigkeit des Hochdruckgrenzwerts $k_{\mathrm{rec},\infty}$ ist zum Vergleich mit den von Troe [31] und Varandas [41] in theoretischen Arbeiten ermittelten Temperaturabhängigkeiten in Abbildung 6.5 dargestellt. Es ist zu erkennen, daß die experimentell bestimmten Hochdruckgrenzwerte innerhalb der Fehlergrenzen mit beiden theoretischen Berechnungen übereinstimmen. Der Fehler des in dieser Arbeit bestimmten Hochdruckgrenzwertes ist, trotz hoher Meßgenauigkeit, doch noch so groß, daß es nicht möglich ist, einer der beiden theoretischen Methoden gegenüber der anderen den Vorzug zu geben.

Anhang

T / K	p / bar	M / cm^{-3}	k / $cm^{-3}\,s^{-1}$	Δk / $cm^{-3}\,s^{-1}$
300	1,5	$3{,}62 \cdot 10^{19}$	$4{,}89 \cdot 10^{-13}$	$3{,}85 \cdot 10^{-14}$
300	2,8	$6{,}75 \cdot 10^{19}$	$7{,}79 \cdot 10^{-13}$	$4{,}02 \cdot 10^{-14}$
300	3	$7{,}23 \cdot 10^{19}$	$8{,}27 \cdot 10^{-13}$	$4{,}30 \cdot 10^{-14}$
300	10	$2{,}40 \cdot 10^{20}$	$2{,}57 \cdot 10^{-12}$	$7{,}04 \cdot 10^{-14}$
300	30	$7{,}15 \cdot 10^{20}$	$6{,}28 \cdot 10^{-12}$	$1{,}55 \cdot 10^{-13}$
300	100	$2{,}31 \cdot 10^{21}$	$1{,}34 \cdot 10^{-11}$	$2{,}50 \cdot 10^{-13}$
300	300	$6{,}37 \cdot 10^{21}$	$3{,}27 \cdot 10^{-11}$	$4{,}17 \cdot 10^{-12}$
300	900	$1{,}55 \cdot 10^{22}$	$4{,}81 \cdot 10^{-11}$	$2{,}72 \cdot 10^{-12}$
400	3,8	$6{,}87 \cdot 10^{19}$	$8{,}06 \cdot 10^{-13}$	$3{,}80 \cdot 10^{-14}$
400	10	$1{,}80 \cdot 10^{20}$	$1{,}71 \cdot 10^{-12}$	$6{,}46 \cdot 10^{-14}$
400	30	$5{,}38 \cdot 10^{20}$	$4{,}61 \cdot 10^{-12}$	$1{,}36 \cdot 10^{-13}$
400	100	$1{,}75 \cdot 10^{21}$	$1{,}02 \cdot 10^{-11}$	$6{,}80 \cdot 10^{-13}$
400	300	$4{,}93 \cdot 10^{21}$	$2{,}19 \cdot 10^{-11}$	$2{,}99 \cdot 10^{-12}$
400	900	$1{,}25 \cdot 10^{22}$	$3{,}55 \cdot 10^{-11}$	$1{,}50 \cdot 10^{-12}$
500	5	$7{,}23 \cdot 10^{19}$	$7{,}11 \cdot 10^{-13}$	$2{,}68 \cdot 10^{-14}$
500	10	$1{,}44 \cdot 10^{20}$	$1{,}08 \cdot 10^{-12}$	$1{,}76 \cdot 10^{-13}$
500	30	$4{,}31 \cdot 10^{20}$	$3{,}38 \cdot 10^{-12}$	$1{,}58 \cdot 10^{-13}$
500	100	$1{,}41 \cdot 10^{21}$	$7{,}98 \cdot 10^{-12}$	$5{,}74 \cdot 10^{-13}$
500	300	$4{,}02 \cdot 10^{21}$	$1{,}70 \cdot 10^{-11}$	$1{,}61 \cdot 10^{-12}$
500	900	$1{,}05 \cdot 10^{22}$	$2{,}82 \cdot 10^{-11}$	$1{,}42 \cdot 10^{-12}$
600	300	$3{,}40 \cdot 10^{21}$	$1{,}21 \cdot 10^{-11}$	$5{,}17 \cdot 10^{-13}$
700	300	$2{,}94 \cdot 10^{21}$	$9{,}72 \cdot 10^{-12}$	$3{,}96 \cdot 10^{-13}$
700	900	$7{,}96 \cdot 10^{21}$	$1{,}92 \cdot 10^{-11}$	$7{,}28 \cdot 10^{-13}$

Tabelle 6.1: Meßwerte in Helium als Badgas

T / K	p / bar	M / cm^{-3}	k / $cm^{-3}\,s^{-1}$	Δk / $cm^{-3}\,s^{-1}$
300	2,4	$5{,}83\cdot10^{19}$	$8{,}14\cdot10^{-13}$	$6{,}23\cdot10^{-14}$
300	5	$1{,}21\cdot10^{20}$	$1{,}44\cdot10^{-12}$	$5{,}93\cdot10^{-14}$
300	8,7	$2{,}11\cdot10^{20}$	$2{,}47\cdot10^{-12}$	$5{,}93\cdot10^{-14}$
300	30	$7{,}37\cdot10^{20}$	$8{,}13\cdot10^{-12}$	$1{,}99\cdot10^{-13}$
300	100	$2{,}53\cdot10^{21}$	$1{,}66\cdot10^{-11}$	$3{,}10\cdot10^{-13}$
300	300	$7{,}27\cdot10^{21}$	$3{,}31\cdot10^{-11}$	$1{,}33\cdot10^{-12}$
300	900	$1{,}40\cdot10^{22}$	$4{,}81\cdot10^{-11}$	$2{,}49\cdot10^{-12}$
400	7	$1{,}27\cdot10^{20}$	$1{,}39\cdot10^{-12}$	$7{,}72\cdot10^{-14}$
400	10,9	$1{,}98\cdot10^{20}$	$2{,}18\cdot10^{-12}$	$7{,}16\cdot10^{-14}$
400	40	$7{,}24\cdot10^{20}$	$6{,}60\cdot10^{-12}$	$2{,}33\cdot10^{-13}$
400	100	$1{,}80\cdot10^{21}$	$1{,}19\cdot10^{-11}$	$3{,}19\cdot10^{-13}$
400	300	$5{,}10\cdot10^{21}$	$2{,}54\cdot10^{-11}$	$1{,}76\cdot10^{-12}$
400	900	$1{,}12\cdot10^{22}$	$4{,}16\cdot10^{-11}$	$8{,}70\cdot10^{-12}$
500	8	$1{,}16\cdot10^{20}$	$1{,}21\cdot10^{-12}$	$6{,}63\cdot10^{-14}$
500	50	$7{,}17\cdot10^{20}$	$5{,}73\cdot10^{-12}$	$1{,}61\cdot10^{-13}$
500	100	$1{,}42\cdot10^{21}$	$7{,}82\cdot10^{-12}$	$1{,}94\cdot10^{-13}$
500	300	$4{,}00\cdot10^{21}$	$1{,}93\cdot10^{-11}$	$5{,}29\cdot10^{-13}$
500	900	$9{,}39\cdot10^{21}$	$2{,}87\cdot10^{-11}$	$3{,}54\cdot10^{-12}$
600	10	$1{,}20\cdot10^{20}$	$1{,}06\cdot10^{-12}$	$5{,}57\cdot10^{-14}$
600	60	$7{,}14\cdot10^{20}$	$4{,}59\cdot10^{-12}$	$1{,}30\cdot10^{-13}$
600	100	$1{,}18\cdot10^{21}$	$5{,}89\cdot10^{-12}$	$2{,}93\cdot10^{-13}$
600	120	$1{,}41\cdot10^{21}$	$6{,}79\cdot10^{-12}$	$2{,}84\cdot10^{-13}$
600	300	$3{,}32\cdot10^{21}$	$1{,}33\cdot10^{-11}$	$4{,}97\cdot10^{-13}$
600	900	$8{,}08\cdot10^{21}$	$2{,}19\cdot10^{-11}$	$1{,}19\cdot10^{-12}$
700	11	$1{,}13\cdot10^{20}$	$8{,}17\cdot10^{-13}$	$3{,}27\cdot10^{-14}$
700	400	$3{,}68\cdot10^{21}$	$1{,}30\cdot10^{-11}$	$2{,}92\cdot10^{-13}$
700	950	$7{,}39\cdot10^{21}$	$2{,}06\cdot10^{-11}$	$8{,}56\cdot10^{-13}$

Tabelle 6.2: Meßwerte in Argon als Badgas

Literaturverzeichnis

[1] W. C. Gardiner, Jr. (Hg.), *Gas-Phase Combustion Chemistry*, Springer, New York, 2000. 1

[2] R. P. Wayne, *Chemistry of Atmospheres*, 3. Aufl., Oxford University Press, New York, 2000. 1, 3

[3] J. Warnatz, U. Maas und R. W. Dibble, *Verbrennung: Physikalisch-Chemische Grundlagen, Modellierung und Simulation, Experimente, Schadstoffentstehung*, 3. Aufl., Springer, Berlin, Heidelberg, 2001. 1

[4] J. Falbe und M. Regitz (Hg.), *RÖMPP Lexikon Chemie*, 10. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1996. 1

[5] *RÖMPP Online*, 2. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 2003, `http://www.roempp.com/prod/index.php`. 1

[6] D. L. Baulch, C. J. Cobos, R. A. Cox, C. Esser, P. Frank, T. Just, J. A. Kerr, M. J. Pilling, J. Troe, R. W. Walker und J. Warnatz, „Evaluated Kinetic Data for Combustion Modelling“, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1992, **21**(3), 411–734. 1, 61

[7] U. Maas und J. Warnatz, „Ignition Processes in Hydrogen-Oxygen Mixtures“, *Comb. Flame*, 1988, **74**(1), 53–69. 1, 2, 3

[8] E. P. Dougherty und H. Rabitz, „Computational kinetics and sensitivity analysis of hydrogen-oxygen combustion“, *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**(12), 6571–6586. 3

[9] S. Chapman, „A Theory of Upper-Atmosphere Ozone“, *Roy. Meteor. Soc.*, 1930, **3**, 103–125. 3

[10] G. K. Moortgat, A. J. Barnes und G. le Bras (Hg.), *Low Temperature Chemistry of the Atmosphere*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1994. 3

[11] J. H. Seinfeld, *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*, John Wiley & Sons, New York, 1986. 3

[12] R. P. Wayne, *Chemistry of Atmospheres*, 2. Aufl., Oxford University Press, New York, 1991. 4

[13] M. A. A. Clyne und B. A. Thrush, „Rates of elementary processes in the chain reaction between hydrogen and oxygen. II. Kinetics of the reaction of hydrogen atoms with molecular oxygen“, *Proc. Roy. Soc. A*, 1963, **275**, 559–574. 7

[14] W. Hack, „Reaktionen von Wasserstoffatomen mit Hydroperoxylradikalen“, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1977, **81**(10), 1118–1119. 7, 8, 9

[15] W. Hack und H. G. Wagner, „Reaktionen von Wasserstoffatomen mit Hydroperoxylradikalen. I. Bestimmung der spezifischen Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionskanäle“, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1978, **82**, 713–719. 7, 8, 9

[16] K. J. Hsu, J. L. Durant und F. Kaufman, „Rate constants for $H + O_2 + M$ at 298 K for $M = He, N_2$, and H_2O“, *J. Phys. Chem.*, 1987, **91**(7), 1859–1899. 7, 8, 9

[17] K. L. Carleton, W. J. Kessler und W. J. Marinelli, „$H + O_2 + M(= N_2, H_2O, Ar)$ Three-Body Rate Coefficients at 298–750 K“, *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**(24), 6412–6417. 7, 8, 9

[18] P. J. Ashman und B. S. Haynes, „Rate Coefficient of $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$ ($M = H_2O, N_2, Ar, CO_2$)“, in *27. Int. Symp. on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1998, 185–191. 7, 8, 9

[19] M. A. Mueller, R. A. Yetter und F. L. Dryer, „Measurement of the Rate Constant for $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$ ($M = N_2, Ar$) Using Kinetic Modeling of the High-Pressure $H_2/O_2/NO_x$ Reaction“, in *27. Int. Symp. on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1998, 177–184. 7, 8, 9, 10, 11, 84

[20] R. W. Getzinger und G. L. Schott, „Kinetic Studies of Hydroxyl Radicals in Shock Waves. V. Recombination via the $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$ Reaction in Lean Hydrogen-Oxygen Mixtures“, *J. Chem. Phys.*, 1965, **43**(9), 3237–3247. 7, 8, 9

[21] A. N. Pirraglia, J. V. Michael, J. W. Sutherland und R. B. Klemm, „A Flash Photolysis-Shock-Tube Kinetik Study of the H-Atom Reaktion with O_2: $H+O_2 \rightleftharpoons OH+O$ ($962\,K \leq T \leq 1705\,K$) and $H+O_2+Ar \rightarrow HO_2+Ar$ ($746\,K \leq T \leq 987\,K$)“, *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**(1), 282–291. 7, 8, 9

[22] D. F. Davidson, E. L. Petersen, M. Röhrig, R. K. Hanson und C. T. Bowman, „Measurement of the Rate Coefficient of $H+O_2+M \rightarrow HO_2+M$ for $M = Ar$ and N_2 at High Pressures“, in *26. Int. Symp. on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1996, 481–488. 7, 8, 9, 10, 11, 84

[23] R. W. Bates, D. M. Golden, R. K. Hanson und C. T. Bowman, „Experimental study and modeling of the reaction $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M(M = Ar, N_2, H_2O)$ at elevated pressures and temperatures between 1050 and 1250 K“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, **3**(12), 2337–2342. 7, 8, 9, 10, 11, 14, 84, 85

[24] J. V. Michael, M.-C. Su, J. W. Sutherland, J. J. Carroll und A. F. Wagner, „Rate Constants for $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$ in Seven Bath Gases“, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**(21), 5297–5313. 7, 8, 9, 13, 77, 81, 85

[25] C. J. Cobos, H. Hippler und J. Troe, „High Pressure Falloff Curves and Specific Rate Constants for the Reaction $H + O_2 \rightarrow HO_2 \rightarrow HO + O$“, *J. Phys. Chem.*, 1985, **89**(2), 342–349. 8, 9, 10, 11, 15, 84

[26] M. J. Kurylo, „Absolute Rate Constants for the Reaction $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$ over the Temperature Range 203–404 K“, *J. Phys. Chem.*, 1972, **76**(24), 3518–3526. 8, 9

[27] W. Wong und D. D. Davis, „A Flash Photolysis-Resonance Fluorescence Study of the Reaction of Atomic Hydrogen with Molecular Oxygen $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$“, *Int. J. Chem. Kinet.*, 1974, **6**, 401–416. 8, 9

[28] M. A. Hanning-Lee, M. J. Pilling und J. F. Warr, „Time-resolved Study of Hydrogen Atoms in the H_2-O_2 System under Conditions close to Criticality“, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1991, **87**(19), 2907–2912. 8

[29] P. G. Ashmore und B. J. Tyler, „Reaction of Hydrogen Atoms with Nitrogen Dioxide“, *Trans. Faraday Soc.*, 1962, **58**, 1108–1116. 8

[30] J. H. Bromly, F. J. Barnes, P. F. Nelson und B. S. Haynes, „Kinetics of the $H_2-O_2-NO_x$ System“, *Int. J. Chem. Kinet.*, 1995, **27**(12), 1165–1178. 8

[31] J. Troe, „Detailed Modeling of the Temperature and Pressure Dependence of the Reaction $H + O_2(+M) \rightarrow HO_2(+M)$“, *Proc. Combust. Inst.*, 2000, **28**, 1463–1469. 10, 13, 61, 77, 79, 81, 86

[32] C. F. Melius und R. J. Blint, „The Potential Energy Surface of the HO_2 Molecular System“, *Chem. Phys. Lett.*, 1979, **64**(1), 183–137. 11, 12, 24

[33] N. J. Brown und J. A. Miller, „Collisional energy transfer in the low-pressure-limit unimolecular dissociation of HO_2“, *J. Chem. Phys.*, 1984, **80**(11), 5568–5580. 12

[34] J. Troe, „Relation between Potential and Rate Parameters for Reactions on Attractive Potential Energy Surfaces. Application to the Reaction $HO + O \rightleftharpoons HO_2^* \rightarrow H + O_2$“, *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**(16), 3485–3492. 12

[35] M. Quack und J. Troe, „Specific Rate Constants of Unimolecular Processes. II. Adiabatic Channel Model“, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1974, **78**(3), 240–252. 12, 33

[36] M. Quack und J. Troe, „Complex Formation in Reactive and Inelastic Scattering: Statistical Adiabatic Channel Model of Unimolecular Processes III“, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1975, **79**(2), 170–183. 12, 33, 35

[37] M. Quack und J. Troe, „Unimolecular Processes IV: Product State Distribution after Dissociation“, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1975, **79**(5), 469–475. 12, 33, 35

[38] S. P. Walch, C. M. Rohlfing, C. F. Melius und C. W. Bauschlicher, Jr., „Theoretical characterization of the minimum energy path for the reaction $H + O_2 \rightarrow HO_2^* \rightarrow HO + O$“, *J. Chem. Phys.*, 1988, **88**(10), 6273–6281. 12

[39] M. R. Pastrana, L. A. M. Quintales und A. J. C. Varandas, „Recalibration of a Single-Valued Double Many-Body Expansion Potential Energy Surface for Ground-State HO_2 and Dynamics Calculations for the $O + OH \rightarrow O_2 + H$ Reaction“, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**(21), 8073–8080. 12, 14, 15

[40] L. B. Harding, J. Troe und V. G. Ushakov, „Classical trajectory calculations of the high pressure limiting rate constants and of specific rate

constants for the reaction $H + O_2 \rightarrow HO_2$: dynamic isotope effects between tritium + O_2 and muonium + O_2“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, **2**(4), 631–642. 12, 13, 14, 15, 24, 79, 85

[41] J. M. C. Marques und A. J. C. Varandas, „On the high pressure rate constants for the H/Mu + O_2 addition reactions“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, **3**(4), 505–507. 14, 79, 85, 86

[42] L. B. Harding, J. Troe und V. G. Ushakov, „Comment on “On the high pressure rate constants for the H/Mu + O_2 addition reactions” by J. M. C. Marques and A. J. C. Varandas, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, 3, 505“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, **3**(13), 2630–2631. 15

[43] J. M. C. Marques und A. J. C. Varandas, „Reply to the ‘Comment on “On the high pressure rate constants for the H/Mu + O_2 addition reactions”’ by L. B. Harding, J. Troe and V. G. Ushakov, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, 3, 2630“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, **3**(13), 2632–2633. 15

[44] F. A. Lindemann, „Discussion on “The Radiation Theory of Chemical Action”“, *Trans. Faraday Soc.*, 1922, **17**, 598. 18

[45] J. A. Christiansen, *Reaktionskinetiske Studier: Problemer fra de kemiske Reaktioners Kinetik med en eksperimentel Undersoegelse af Fosgenets termiske Spaltning*, Doktorarbeit, Universität Kopenhagen, 1921. 18

[46] C. N. Hinshelwood, *The Kinetics of Chemical Change*, Clarendon Press, Oxford, 1940. 19

[47] G. E. Kimball, „The Recombination of Hydrogen Atoms“, *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 2396–2398. 19

[48] G. Porter und J. A. Smith, „Mechanism of atom recombination.“, *Nature*, 1959, **184**(Suppl. No. 7), 446–447. 19

[49] G. Porter, „Mechanism of Third-Order Recombination Reactions“, *Discuss. Faraday Soc.*, 1962, **33**, 198–204. 19

[50] D. L. Bunker und N. Davidson, „On the Interpretation of Halogen Atom Recombination Rates“, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**(10), 5090–5096. 21

[51] D. Schwarzer und M. Teubner, „Vibrational energy relaxation in classical fluids. I. High-frequency spectra in gases“, *J. Phys. Chem.*, 2002, **116**(13), 5680–5693. 21

[52] M. V. Smoluchowski, *Physikal. Zeitschrift*, 1916, **17**, 557. 22

[53] H. S. Johnston (Hg.), *Gas Phase Reaction Rate Theory*, Arnold, New York, 1966. 22

[54] B. Otto, J. Schroeder und J. Troe, „Photolytic cage effect and atom recombination of iodine in compressed gases and liquids: Experiments and simple models“, *J. Chem. Phys.*, 1984, **81**(1), 202–213. 23

[55] H. Hippler, V. Schubert und J. Troe, „Photolysis quantum yields and atom recombination rates of bromine in compressed gases. Experiments up to 7 kbar“, *J. Chem. Phys.*, 1984, **81**(9), 3931–3941. 23

[56] A. I. Maergoiz, E. E. Nikitin, J. Troe und V. G. Ushakov, „Classical trajectory and statistical adiabatic channel study of the dynamics of capture and unimolecular bond fission. IV. Valence interactions between atoms and linear rotors“, *J. Chem. Phys.*, 1998, **108**(13), 5265–5280. 23

[57] A. I. Maergoiz, E. E. Nikitin, J. Troe und V. G. Ushakov, „Classical trajectory and statistical adiabatic channel study of the dynamics of capture and unimolecular bond fission. V. Valence interactions between two linear rotors“, *J. Chem. Phys.*, 1998, **108**(24), 9987–9998. 23

[58] K. Oum, K. Luther und J. Troe, *J. Phys. Chem. A*, zur Veröffentlichung eingereicht. 23, 24, 82

[59] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss und R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, John Wiley & Sons, New York, 1954. 23

[60] R. C. Reid, J. M. Prausnitz und B. E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, 4. Aufl., Mc Graw-Hill, New York, 1987. 23

[61] H. Hippler, V. Schubert und J. Troe, „A Low-Pressure Extension to the Stokes-Einstein Relationship“, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1985, **89**, 760–763. 23

[62] E. Ruckenstein und H. Liu, „Self-Diffusion in Gases and Liquids“, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, **36**(9), 3927–3936. 23

[63] H. Liu und E. Ruckenstein, „A Predictive Equation for the Tracer Diffusion of Various Solutes in Gases, Supercritical Fluids and Liquids“, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, **36**(12), 5488–5500. 23

[64] H. Hippler, M. Siefke, H. Stark und J. Troe, „New studies of the unimolecular reaction $NO_2 \rightleftharpoons O + NO$. Part 1. High pressure range of the $O + NO$ recombination between 200 and 400 K“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, **1**(1), 57–61. 24

[65] J. Hahn, K. Luther und J. Troe, „Experimental and theoretical study of the temperature and pressure dependences of the recombination reactions $O + NO_2(+M) \rightarrow NO_3(+M)$ and $NO_2 + NO_3(+M) \rightarrow N_2O_5(+M)$“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, **2**(22), 5098–5104. 24

[66] J. Troe, „Thermal Dissociation and Recombination of Polyatomic Molecules“, in *XV. Int. Symp. on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1975, 667–680. 26

[67] J. Troe, „Theory of thermal unimolecular reactions at low pressures. I. Solutions of the master equation“, *J. Chem. Phys.*, 1977, **66**(11), 4745–4757. 27, 28

[68] R. G. Gilbert, K. Luther und J. Troe, „Theory of Thermal Unimolecular Reactions in the Fall-off Range. II. Weak Collision Rate Constants“, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1983, **87**, 169–177. 28, 29

[69] J. Troe, „Theory of thermal unimolecular reactions at low pressures. II. Strong collision rate constants. Applications“, *J. Chem. Phys.*, 1977, **66**(11), 4758–4775. 28

[70] J. Troe, „Theory of Thermal Unimolecular Reactions at High Pressures“, *J. Chem. Phys.*, 1981, **75**(1), 226–237. 28

[71] J. Troe, „Specific Rate Constants $k(E, J)$ for Unimolecular Bond Fissions“, *J. Chem. Phys.*, 1983, **79**(12), 6017–6029. 28

[72] C. J. Cobos und J. Troe, „Theory of Thermal Unimolecular Reactions at High Pressures. II. Analysis of Experimental Results“, *J. Chem. Phys.*, 1985, **83**(3), 1010–1015. 28, 61

[73] J. Troe, „Theory of thermal unimolecular reactions at low pressures. III. Superposition of weak and strong collisions“, *J. Chem. Phys.*, 1992, **97**(1), 288–292. 28

[74] J. Troe, „Predictive Possibilities of Unimolecular Rate Theory“, *J. Phys. Chem.*, 1979, **83**(1), 114–126. 29, 77

[75] J. Troe, „Theory of Thermal Unimolecular Reactions in the Fall-off Range. I. Strong Collision Rate Constants“, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1983, **87**, 161–169. 29, 77

[76] M. G. Evans und M. Polanyi, „Some Applications of the Transition State Method to the Calculation of Reaction Velocities, Especially in Solution“, *Trans. Faraday Soc.*, 1935, **31**, 875–894. 29

[77] H. Eyring, „The Activated Complex in Chemical Reactions“, *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, 107–115. 29

[78] O. K. Rice und H. C. Ramsperger, „Theories of Unimolecular Gas Reactions at Low Pressure“, *J. Am. Chem. Soc.*, 1927, **49**(7), 1617–1629. 31

[79] H. C. Ramsperger, „The Thermal Decomposition of Azomethane over a Large Range of Pressure“, *J. Am. Chem. Soc.*, 1927, **49**, 1495. 31

[80] L. S. Kassel, *J. Phys. Chem.*, 1928, **32**, 225, 1065. 31

[81] L. S. Kassel, *The Kinetics of Homogeneous Gas Reactions*, Chemical Catalog Company, New York, 1932. 31

[82] R. A. Marcus und O. K. Rice, *J. Phys. Chem.*, 1952, **55**, 894. 31

[83] R. A. Marcus, „Unimolecular Dissociation and Free Radical Recombination Reactions“, *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**(3), 359–364. 31

[84] R. A. Marcus, „Dissociation and Isomerisation of Vibrationally Excited Species. III“, *J. Chem. Phys.*, 1965, **43**(8), 2658–2661. 31

[85] M. Quack und J. Troe, „Unimolecular Processes V: Maximum Free Energy Criterion for the High Pressure Limit of Dissociation Reactions“, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1977, **81**(3), 329–337. 33

[86] J. Troe, „Aktuelle Probleme unimolekularer Reaktionen“, *Nova acta Leopoldina NF*, 1979, **49**(233), 63–79. 34

[87] G. Z. Whitten und B. S. Rabinovitch, „Accurate and Facile Approximation for Vibrational Energy-Level Sums“, *J. Chem. Phys.*, 1963, **38**(10), 2466–2473. 35

[88] G. Z. Whitten und B. S. Rabinovitch, „Approximation for Rotation-Vibration Energy Level Sums“, *J. Chem. Phys.*, 1964, **41**(6), 1883. 35

[89] T. Beyer und D. F. Swinehart, *Comm. Assoc., Comput. Machines*, 1973, **16**, 379. 35

[90] E. E. Nikitin, „Statistical Theory of Endothermic Reactions. Part 1. Bimolecular Reactions“, *Theor. Exp. Chem.*, 1965, **1**(2), 83–89. 36

[91] E. E. Nikitin, „Statistical Theory of Endothermic Reactions. Part 2. Monomolecular Reactions“, *Theor. Exp. Chem.*, 1965, **1**(2), 144–150. 36

[92] E. E. Nikitin, „Statistical Theory of Exothermic Ion-Molecule Reactions“, *Theor. Exp. Chem.*, 1965, **1**(4), 275–280. 36

[93] P. Pechukas und J. C. Light, „On Detailed Balancing and Statistical Theories of Chemical Kinetics“, *J. Chem. Phys.*, 1965, **42**(9), 3281–3291. 36

[94] J. C. Light, „Statistical Theory of Bimolecular Exchange Reactions“, *Discuss. Faraday Soc.*, 1967, **44**, 14–29. 36

[95] C. E. Klots, „Reformulation of the Quasiequilibrium Theory of Ionic Fragmentation“, *J. Phys. Chem.*, 1971, **75**(10), 1526–1532. 36

[96] J. Hahn, *Messung der Druck- und Temperaturabhängigkeit der Kombination von* $O(^3P)$*-Atomen mit* NO_2*-Molekülen*, Diplomarbeit, Georg-August-Universität Göttingen, 1998. 37, 50, 54, 70

[97] H. Stark, *Druckabhängigkeit, Temperaturabhängigkeit und Einfluß des Komplex-Mechanismus bei der Rekombination von* ClO*-Molekülen*, Doktorarbeit, Georg-August-Universität Göttingen, 1999. 37, 54, 70, 82

[98] An dieser Stelle meinen Dank an Herrn Dipl. Ing. V. Meyer, stellvertretend für die gesamte Mechanikwerkstatt, für die Konstruktion der Zelle und aller anderen mechanischen Teile. 39

[99] H. H. Buchter, *Apparate und Armaturen der Chemischen Hochdrucktechnik*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1967. 39

[100] W. F. Sherman und A. A. Stadtmuller, *Experimental Techniques in High-Pressure Research*, John Wiley & Sons, New York, 1987. 39

[101] M. Buback, „Spektroskopie an fluiden Phasen – das Studium chemischer Reaktionen und Gleichgewichte bis zu hohem Druck“, *Angew. Chem.*, 1991, **103**, 658–670. 39

[102] W. B. Holzapfel und N. S. Isaacs (Hg.), *High-pressure Techniques in Chemistry and Physics*, The Practical Approach in Chemistry Series, Oxford University Press, Oxford, 1997. 39, 40

[103] Special Metals Corporation, „INCONEL® alloy 718“, http://www.specialmetals.com/products/publication/tech_bulletin_718.pdf, 2002. 39

[104] Special Metals Corporation, „NIMONIC® alloy 90“, http://www.specialmetals.com/products/publication/tech_bulletin_90.pdf, 2003. 39

[105] T. C. Poulter, „A glass window mounting for withstanding pressures of 30,000 atmospheres“, *Phys. Rev.*, 1930, **35**, 297. 39

[106] T. C. Poulter, „Apparatus for Optical Studies at High Pressure“, *Phys. Rev.*, 1932, **40**, 860–871. 39

[107] P. W. Bridgman, „Recent Work in the Field of High Pressures“, *Rev. Mod. Phys.*, 1946, **18**(1), 1–93. 39

[108] H. C. Alt und J. Kalus, „Stress distribution in cylindrical windows for optical high-pressure cells“, *Rev. Sci. Instrum.*, 1982, **53**(8), 1235–1239. 39

[109] J. Fournier und J. M. Besson, „Tenue mécanique de fenêtres de Saphir sous hautes pressions hydrostatiques“, *Revue Phys. Appl.*, 1970, **5**, 333–335. 39

[110] J. M. Besson, J. P. Pinceaux und R. Piotrzkowski, „Optics under pressure to 25 kilobars“, *High Temp. – High Press.*, 1974, **6**, 101–106. 39

[111] J. C. Chervin, S. G. und J. M. Besson, „Mechanical strength of sapphire windows under pressure“, *Rev. Sci. Instrum.*, 1994, **65**(8), 2719–2725. 39

[112] „Eigenschaften der Materie in Ihren Aggregatzuständen. 8. Optische Konstanten“, in *Landolt Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik*, Hg. J. Bartels, H. Borchers, H. Hausen, K.-H. Hellwege, K. Schäfer und E. Schmidt, Bd. 2, 6. Aufl., Springer, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1962. 41, 42

[113] E. Hagen und H. Rubens, „Das Reflexionsvermögen einiger Metalle für ultraviolette und ultrarote Strahlen“, *Ann. Physik*, 1902, **8**(5), 1–21. 42

[114] E. Hagen und H. Rubens, „Die Absorption ultravioletter, sichtbarer und ultraroter Strahlen in dünnen Metallschichten“, *Ann. Physik*, 1902, **8**(5), 432–454. 42

[115] K. Försterling und V. Fréedericksz, „Die optischen Konstanten einiger Metalle im Ultrarot“, *Ann. Physik*, 1913, **40**(2), 201–233. 42

[116] F. Goos, „Die optischen Konstanten dünner Goldschichten aus Durchlässigkeits- und Reflexionsmessungen von Ultrarot bis Ultraviolett“, *Z. Physik*, 1937, **106**, 606–619. 42

[117] J. W. Shelton und J. A. Armstrong, „Measurement of the Relaxation Time of the Eastman 9740 Bleachable Dye“, *IEEE J. Quantum Elektron.*, 1967, **QE3**(12), 696–697. 47

[118] L.O.T.-Oriel, Darmstadt, *Lichtquellen*, 1996/97. 49

[119] L. N. Krasnoperov und K. Mehta, „Kinetic Study of CH_3+Br Reactions by Laser Photolysis–Transient Absorption over 1–100 Bar Pressure Range“, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**(40), 8008–8020. 50

[120] National Semiconductor Corporation, *C-MOS Databook*. 50

[121] M. Siefke, *Untersuchungen der Druck- und Temperaturabhängigkeit der Rekombination* $F + O_2 + M \rightarrow FOO + M$, Doktorarbeit, Georg-August-Universität Göttingen, 1994. 50

[122] Vielen Dank an die Elektronikwerkstatt unter Leitung von Dipl. Ing. A. Knorr für die schnelle und kompetente Lösung aller elektronischen Fragen und Probleme. 51

[123] P. J. Mohr und B. N. Taylor, „CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants: 1998“, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1999, **28**(6), 1713–1852, auch verfügbar auf `http://physics.nist.gov/constants/`. 54

[124] Vielen Dank an die Mitarbeiter der glastechnischen Werkstatt für die Fertigung und Reparatur der Glasteile. 54

[125] R. Boyle (Hg.), *New Experiments Physico-Mechanical, Touching the Air: Whereunto is Added A Defence of the Authors Explication of the Experiments, Against the Obiections of Franciscus Linus, and, Thomas Hobbes*, H. Hall, Oxford, 1662. 55

[126] H. Okabe, *Photochemistry of small Molecules*, John Wiley & Sons, New York, 1978. 60

[127] R. D. Kenner, F. Rohrer und F. Stuhl, „Generation of NH($a^1\Delta$) in the 193 nm photolysis of ammonia“, *J. Chem. Phys.*, 1987, **86**(4), 2036–2043. 60

[128] J. G. Calvert und J. N. Pitts, Jr., *Photochemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1966. 60

[129] B. Koplitz, Z. Xu und C. Wittig, „Product Energy Distributions from the 193 nm Photodissociation of NH_3“, *Chem. Phys. Lett.*, 1987, **137**(6), 505–509. 60

[130] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, J. Crowley, R. F. Hampson, Jr., J. A. Kerr, M. J. Rossi und J. Troe, „Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry, Web Version 2002“, http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk. 61, 64

[131] S. P. Sander, R. R. Friedl, D. M. Golden, M. J. Kurylo, R. E. Huie, V. L. Orkin, G. K. Moortgat, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb, M. J. Molina und B. J. Finlayson-Pitts, „Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation Number 14“, *JPL Publication 02-25*, Februar 2002, http://www.jpldataeval.jpl.nasa.gov/. 61, 64, 70

[132] O. M. Sarkisov, S. G. Cheskis, V. A. Nadtochenko, E. A. Sviridenkov und V. I. Vedeneev, „Spectroscopic study of elementary reactions involving HCO, NH_2 and HNO“, *Arch. Combust.*, 1984, **4**, 111. 61

[133] D. F. Davidson, K. Kohse-Höinghaus, A. Y. Chang und R. K. Hanson, „A Pyrolysis Mechanism for Ammonia“, *Int. J. Chem. Kinet.*, 1990, **22**(5), 513–535. 61

[134] S. Gordon, W. Mulac und P. Nangia, „Pulse Radiolysis of Ammonia Gas. II. Rate of Disappearance of the $NH_2(X_2B_1)$ Radical“, *J. Phys. Chem.*, 1971, **75**(14), 2087–2093. 61

[135] P. B. Pagsberg, J. Eriksen und H. C. Christensen, „Pulse Radiolysis of Gaseous Ammonia-Oxygen Mixtures“, *J. Phys. Chem.*, 1979, **83**(5), 582. 61

[136] M. Rohrig und H. G. Wagner, „The reactions of $NH(X^3\Sigma^-)$ with the water gas components CO_2, H_2O, and H_2“, in *25. Int. Symp. on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1994, 975–981. 61

[137] T. Ko, P. Marshall und A. Fontijn, „Rate coefficients for the $H + NH_3$ reaction over a wide temperature range“, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 1401. 61

[138] N. Cohen und K. R. Westberg, „Chemical Kinetic Data Sheets for High-Temperature Chemical Reactions. Part II“, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1991, **20**(6), 1211–1311. 61

[139] K. Fagerström, J. T. Jodkowski, A. Lund und E. Ratajczak, „Kinetics of self-reaction and the reaction with OH of the amidogen radical“, *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **236**(1,2), 103–110. 61

[140] H. Hippler, R. Rahn und J. Troe, „Temperature and Pressure Dependence of Ozone Formation Rates in the Range 1–1000 bar and 90–370 K“, *J. Chem. Phys.*, 1990, **93**(9), 6560–6569. 61, 82

[141] K. Watanabe, „Photoionization and Total Absorption Cross Section of Gases. I. Ionization Potentials of Several Molecules. Cross Sections of NH_3 and NO“, *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**(9), 1564–1570. 64

[142] M. Suto und L. C. Lee, „Photodissociation of NH_3 at 106–200 nm“, *J. Chem. Phys.*, 1983, **78**(7), 4515–4522. 64

[143] G. L. Vaghjiani, „Ultraviolet absorption cross section for N_2H_4 vapor between 191–291 nm and $H(^2S)$ quantum yield in 248 nm photodissociation at 296 K“, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**(3), 2123–2131. 64

[144] P. D. Lightfoot und A. A. Jemi-Alade, „The temperature dependence of the UV spectra of the HO_2 and CH_3O_2 radicals“, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1991, **59**, 1–10. 65

[145] N. B. Vargaftik, Y. K. Vinogradov und V. S. Yargin, *Handbook of Physical Properties of Liquids and Gases: Pure Substances and Mixtures*, 3. Aufl., Begell House, New York, 1996. 73

[146] H. Hippler, K. Luther und J. Troe, „Recombination of Iodine Atoms in Gases at High Pressures“, *Chem. Phys. Lett.*, 1972, **16**(1), 174–176. 82

[147] H. Hippler, K. Luther und J. Troe, „Untersuchung der Rekombination von Jodatomen in stark komprimierten Gasen und Flüssigkeiten“, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1973, **77**(12), 1104–1114. 82

[148] H. Hippler und J. Troe, „Flash Photolysis Study of the Recombination of Chlorine Atoms in the Presence of Various Inert Gases and NO“, *Int. J. Chem. Kinet.*, 1976, **8**, 501–510. 82

[149] S. Baer, H. Hippler, R. Rahn, M. Siefke und J. Troe, „Thermodynamic and kinetic properties of the reaction $Cl + O_2 + M \rightarrow ClOO + M$ in the range 160–300 K and 1–1000 bar“, *J. Chem. Phys.*, 1991, **95**(9), 6463–6470. 82

[150] K. Oum, K. Sekiguchi, K. Luther und J. Troe, „Observation of unique pressure effects in the combination reaction of benzyl radicals in the gas to liquid transition region“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5**(14), 2931–2933. 82

[151] V. Aquilanti, G. Liuti, F. Vecchio-Cattivi und G. G. Volpi, „Absolute total cross sections for scattering of hydrogen atoms by argon, krypton, and xenon“, *Chem. Phys. Lett.*, 1972, **15**(2), 305–308. 83

Lebenslauf

Am 30. Januar 1973 wurde ich, Jörg Hahn, als Sohn von Joachim Brosius und dessen Ehefrau Renate Brosius in Meiningen geboren. Seit 1982 führe ich den Familiennamen Hahn des jetzigen Ehemannes meiner Mutter. Ich besitze die deutsche Staatsbürgerschaft.
Von 1979 bis 1981 besuchte ich die Martin-Luther-Oberschule in Meiningen. Im Februar 1981 wechselte ich an die Polytechnische Oberschule „Karl Marx“ in Nordhausen. Von 1987 bis 1991 besuchte ich die Spezialschule mathematisch-naturwissenschaftlich-technischer Richtung in Erfurt. Dort legte ich im Juli 1991 die Reifeprüfung ab.
Im Oktober 1991 nahm ich das Studium der Chemie an der Georg-August-Universität zu Göttingen auf.
Von April 1992 bis März 1993 leistete ich meinen Wehrdienst und setzte anschließend das Chemiestudium in Göttingen fort.
Im Oktober 1996 legte ich die Diplomvorprüfung ab und begann im November 1997 mit meiner Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie unter der Leitung von Prof. J. Troe mit dem Thema „Messung der Druck- und Temperaturabhängigkeit der Kombination von $O(^3P)$-Atomen mit NO_2-Molekülen“, welche ich im Mai 1998 mit der Diplomprüfung abschloß.
Anschließend beschäftigte ich mich als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Teilprojekt A2 des Sonderforschungsbereichs 357 „Molekulare Mechanismen unimolekularer Prozesse“ am Institut für Physikalische Chemie in Göttingen mit der Untersuchung der Reaktion von Wasserstoffatomen mit Sauerstoffmolekülen in weiten Druck- und Temperaturbereichen. Als Ergebnis entstand die vorliegende Dissertation.