

Der Einfluss von Wasser und Wasserstoffbrücken auf Reaktionen in Lavaldüsenexpansionen

Dissertation

zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Doktorgrades

„Doctor rerum naturalium“

der Georg-August-Universität Göttingen

vorgelegt von

Matthias Ließmann

aus Herzberg

Göttingen, 2010

D7

Referent: Prof. Dr. B. Abel

Korreferent: Prof. Dr. P. Botschwina

Tag der mündlichen Prüfung: 08. November 2010

Zusammenfassung

Seit einigen Jahren besteht eine lebhafte Diskussion über den Einfluss von schwach gebundenen Intermediaten auf Radikal-Molekül-Reaktionen in der Gasphase. Aufgrund der Bedeutung für die Chemie der Atmosphäre stehen insbesondere wasserhaltige und Wasserstoffbrücken-gebundene Komplexe im Fokus von mechanistischen Untersuchungen. Durch Messung der Geschwindigkeitskoeffizienten von Reaktionen über einen weiten Temperaturbereich lassen sich wesentliche Rückschlüsse auf den molekularen Verlauf ziehen und damit über die Bedeutung für kinetische Prozesse.

Die vorliegende Arbeit untersuchte die Temperaturabhängigkeit der Reaktionen von Hydroxylradikalen mit den Reaktanden Propanal, Stickstoffmonoxid, Alaninethylester und der beiden β -Diketone 2,4-Pentandion und 3-Methyl-2,4-pentandion im Bereich von 60 bis 300 K. Zusätzlich wurde der Einfluss geringer Mengen Wasser auf die Reaktionen von Propanal und von Stickstoffmonoxid sowie auf die Dynamik der β -Diketone analysiert.

Der Abkühlungsprozess erfolgte mittels adiabatischer Expansion unter Verwendung von Lavaldüsen. Geschwindigkeit, Temperatur und Dichte im erzeugten Überschallgasstrahl waren konstant. Durch Photolyse von geeigneten Vorläufermolekülen unter Bildung von Hydroxylradikalen wurden die Reaktionen initiiert. Der zeitliche Verlauf der Prozesse bei Überschuss des Reaktionspartners wurde durch Messung der Hydroxylradikalkonzentration über laserinduzierte Fluoreszenz verfolgt.

Sämtliche Prozesse weisen eine negative Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten auf. Diese Beobachtung lässt sich für die Reaktionen von Propanal, Alaninethylester und vermutlich auch der β -Diketone über die Bildung von

schwach gebundenen, präreaktiven Komplexen entlang der Reaktionskoordinate erklären. Die zugehörigen, experimentell bestimmten Geschwindigkeitskoeffizienten liegen im Bereich von etwa 10^{-11} bis $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Hingegen reagiert Stickstoffmonoxid über eine Radikalrekombination mit darauf folgender Stabilisierung des primär gebildeten, energiereichen Addukts. Die trimolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten liegen zwischen 10^{-30} und $10^{-29} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$.

Die Gegenwart von Wasser führt sowohl für die Reaktion des Propanals als auch für die Rekombination des Stickstoffmonoxids mit Hydroxylradikalen tendenziell zu einer leichten Beschleunigung von bis zu 50 %. Für den Aldehyd zeigen theoretische Untersuchungen, dass dieses Verhalten auf die hohe Stabilität der wasserhaltigen präreaktiven Komplexe und eine damit verbundene zusätzliche Absenkung der effektiven Energiebarriere zwischen dem Intermediat und den Produkten zurückzuführen ist. Hingegen lässt sich die Beschleunigung der Reaktion von Stickstoffmonoxid mit OH-Radikalen auf die Energietransfereigenschaften des Wassers sowie die Komplexbildung und eine Desaktivierung des energetisch angeregten Addukts über den Radikal-Komplex-Mechanismus erklären. MD-Rechnungen der Rekombination in kleinen Clustern ($(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 1 \dots 4$) unterstützen diese Annahme. Untersuchungen des 2,4-Pentandion mit OH-Radikalen zeigen keinen offensichtlichen Einfluss des Wassers. Weiterführende Messungen deuten jedoch darauf hin, dass die Konkurrenz einer Dynamik der β -Diketone einen möglichen Effekt durch Wasser verdeckt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Experimenteller Teil	7
2.1	Übersicht	7
2.2	Adiabatische Expansion	9
2.3	Die Lavaldüse	12
2.4	Bestimmung der Expansionsbedingungen	19
2.5	Messtechnischer Aufbau	23
2.5.1	Vakuumsystem und Gasversorgung	23
2.5.2	Das Lasersystem und das optische Nachweissystem	26
2.6	Datenverarbeitung	27
2.7	Datenanalyse für Reaktionen des OH-Radikals	29
2.7.1	Messung der Dynamik von 1,3-Diketonen	31
2.8	Verwendete Chemikalien	32
3	Ergebnisse und Diskussion	35
3.1	Die Reaktion von Propanal mit OH	35
3.1.1	Die Reaktion von Propanal mit OH in Abwesenheit von Wasser	37
3.1.2	Die Reaktion von Propanal mit OH in Gegenwart von Wasser	46
3.2	Die Reaktion von NO mit OH	52
3.2.1	Die Reaktion von NO mit OH in Abwesenheit von Wasser .	54
3.2.2	Die Reaktion von NO mit OH in Gegenwart von Wasser . .	60
3.3	Die Reaktion von Alaninethylester mit OH	70
3.4	Die Reaktionen von 1,3-Diketonen mit OH	79
4	Ausblick	93

INHALTSVERZEICHNIS

A Dynamik von 1,3-Diketonen entlang des Düsenstrahls	95
Tabellenverzeichnis	103
Abbildungsverzeichnis	105
Literaturverzeichnis	109

Kapitel 1

Einleitung

Die Erforschung bimolekular komplexbildender Reaktionen stellt ein interessantes Themengebiet der chemischen Kinetik dar. Präreaktive Komplexe besitzen vor allem in der Atmosphärenchemie, in der weitgehend Radikalreaktionen dominieren, eine entscheidende Bedeutung. Diese Reaktionen verlaufen nicht direkt zu den Produkten, sondern über ein Intermediat, welches das kinetische und dynamische Verhalten entscheidend bestimmt. Ausgehend von dem Intermediat konkurrieren die Komplexdissoziation zurück zu den Ausgangsstoffen sowie die Umwandlung zu den Reaktionsprodukten. Daher können die Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion eine ungewöhnliche, zum Teil sehr komplexe Temperatur- und Druckabhängigkeit aufweisen. Die Aufklärung des Reaktionsmechanismus bildet somit eine besondere Herausforderung [1].

Seit einigen Jahren besteht eine rege Diskussion über den Einfluss von Wasser auf atmosphärisch relevante Radikal-Molekül-Reaktionen. Wasser stellt eine ubiquitäre Spezies in der Erdatmosphäre dar und besitzt grundsätzlichen Einfluss auf die Strahlungsbilanz sowie die dort ablaufenden, dynamischen Prozesse. In Bodennähe erreicht die Wasserkonzentration maximal Werte von $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, nimmt jedoch mit zunehmender Höhe bis zum Erreichen der Tropopause um etwa drei Größenordnungen ab [2]. Eine charakteristische Fähigkeit des Wassers besteht in der Möglichkeit zur Bildung von Wasserstoffbrücken-gebundenen Komplexen mit diversen Spezies. Die Bindungsenergien dieser Komplexe reichen von etwa 1 kcal mol^{-1} für die schwach gebundenen $\text{N}_2\text{-H}_2\text{O}$ - und $\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ -Komplexe bis hinauf zu 10 kcal mol^{-1} für

$\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ und $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ [3]. Verschiedene Molekül-Wasser-Komplexe weisen eine Veränderung der spektroskopischen Eigenschaften im Vergleich zu den isolierten Monomeren auf. Untersuchungen von $\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{ClO}\cdot\text{-H}_2\text{O}$ [4], $\text{ClO}_2\text{-H}_2\text{O}$ [5–8] und $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ [9] zeigen, dass die schwache, intermolekulare Wechselwirkung eine Veränderung der Photochemie induzieren kann. So führt die Komplexierung von Ozon mit Wasser zu einer starken Rotverschiebung der Hartley-Bande im UV-Bereich, wobei nach Anregung bei 355 nm der Komplex unter Bildung von Hydroxylradikalen zerfällt [10, 11].

Abgesehen von der Photochemie übt Wasser einen Einfluss auf die Kinetik von bimolekularen Reaktionen in der Gasphase aus. Allerdings können die durch Wasser hervorgerufenen Effekte in mehreren konkurrierenden, molekularen Mechanismen begründet sein. Beispielsweise sind zahlreiche wasserhaltige Komplexe von reaktiven Radikalen bekannt [12, 13]. Grundsätzlich kann eine derartige Komplexierung einen deutlichen Einfluss auf die Potentialfläche der Reaktion ausüben und entsprechend die Höhe von Energiebarrieren verändern. Die Komplexe tragen außerdem über den Radikal-Komplex-Mechanismus zu der Reaktionskinetik von Additionsprozessen bei. Die Stabilisierung des primär gebildeten, angeregten Addukts erfolgt hier über Dissoziation des Komplexes [14, 15]. Ferner wirkt Wasser als effizienter Stoßpartner im Energietransfermechanismus. Während die bisher genannten Effekte auf einzelne Moleküle zurückgehen, können auch heterogene Prozesse, beispielsweise Grenzflächenreaktionen an Aerosolpartikeln die Reaktionskinetik beeinflussen. Zudem stellt Wasser einen potentiellen Reaktionspartner dar. Es kann demnach durch parallel verlaufende Reaktionen neue Reaktionskanäle öffnen. Die Konkurrenz der verschiedenen Mechanismen erschwert die Analyse der experimentell beobachteten Effekte von Wasser auf die Geschwindigkeitskoeffizienten.

Kinetische Untersuchungen über weite Temperaturbereiche bergen wesentliche Informationen zur Aufklärung molekularer Mechanismen. Insbesondere Messungen bei tiefen Temperaturen tragen zum Verständnis der Erdatmosphäre bei. Die Frage nach der Geschwindigkeit von Abbauprozessen von Spurengasen erweist sich beispielsweise gerade im Zusammenhang mit der Diskussion um den Treibhauseffekt, der Bildung von Smog oder auch den Abbau der Ozonschicht als immens wichtig. Das Temperaturprofil der Atmosphäre hängt unter anderem von der geographischen

Lage, der relativen Höhe über dem Erdboden sowie der Jahres- und Tageszeit ab. So beträgt die mittlere Temperatur im Juni, bei 40° nördlicher Breite und einer Höhe von 15 km etwa 220 K. Im antarktischen Winter erreichen die Temperaturen in der Troposphäre sogar deutlich geringere Werte bis hinab zu 180 K [16, 17]. Die Kenntnis der Geschwindigkeitskoeffizienten bei Raumtemperatur reicht daher offensichtlich nicht zur Beschreibung atmosphärischer Prozesse aus. Auch die Extrapolation experimenteller Daten über einen gewissen Temperaturbereich kann zu drastischen Abweichungen von den realen Werten führen, wenn über den Bereich ein Wechsel des Reaktionsmechanismus erfolgt. Für ein umfassendes Verständnis sind daher Tieftemperaturmessungen äußerst sinnvoll.

Ferner besitzen kinetische Untersuchungen bei tiefen Temperaturen eine wichtige Bedeutung für die Modellierung der Prozesse in interstellaren Wolken, die trotz der äußerst geringen Temperatur von 10 bis 50 K und typischen Dichten im Bereich von 10^4 cm^{-3} eine vielseitige Chemie aufweisen [18].

Untersuchung von Gasphasenreaktionen bei tiefen Temperaturen verwenden im Wesentlichen zwei verschiedene Techniken: Kryogene Kühlung einer Flusszelle und Abkühlung eines Gasgemisches durch adiabatische Expansion. Verschiedene Studien verdeutlichen den Nutzen der kryogenen Kühlung für Messungen bis hinab zu einer Temperatur von 77 K unter Verwendung von flüssigem Stickstoff als Kühlmittel [19–23]. Die Methode leidet jedoch unter der starken Limitierung durch die bei tiefen Temperaturen einsetzende Kondensation der Reaktanden an der Reaktorwand nach Überschreiten des Sättigungsdampfdrucks [24]. Im Jahr 1984 etablierten Rowe *et al.* die CRESU-Technik (Cinétique de Réaction en Ecoulement Supersonique Uniforme) für die Untersuchung von Ion-Molekül-Reaktionen [25–27]. Der Abkühlungsprozess erfolgt durch adiabatische Expansion unter Verwendung von speziell geformten Lavaldüsen. Die Methode zeichnet sich durch einen kontinuierlich betriebenen, uniformen Gasfluss, konstante Geschwindigkeit, Temperatur sowie Dichte aus und kann als Flussreaktor ohne Wand betrachtet werden. Einige andere Arbeitsgruppen adaptierten diesen experimentellen Aufbau später zur Untersuchung von Reaktionen zwischen neutralen Spezies. Bisher konnten mit der CRESU-Technik Messungen bis zu Temperaturen von 7 K durchgeführt werden, wobei trotz starker Übersättigung der Gasphase mit der Reaktandspezies nur eine

geringe Neigung zur Bildung von Clustern besteht [28]. Jedoch eignet sich diese Methode ausschließlich zur Untersuchung schneller Prozesse: Die Reaktionszeit ist durch die Dauer der Flugzeit der Gasmoleküle vom Verlassen der Düse bis zum Zusammenbruch der Expansionsbedingungen limitiert. Außerdem besteht in Folge des kontinuierlichen Betriebs der CRESU-Apparaturen ein enormer Gasverbrauch. Gleichzeitig wird ein ungewöhnlich leistungsfähiges Vakuumpumpensystem benötigt, um den Druck im Expansionsraum auf einem ausreichend geringem Niveau zu halten. Um die angesprochenen Probleme zu umgehen, entwickelte die Arbeitsgruppe um M. A. Smith ein gepulst arbeitendes System und konnte damit die anfallenden Betriebskosten enorm senken [29]. Eine vergleichbare Anlage findet Verwendung in den atmosphärisch relevanten, experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit.

Die Chemie der Atmosphäre ist geprägt von Reaktionen zwischen hochreaktiven Radikalen mit anderen Molekülen. Die Photolyse von Spurengasen unter der Bildung von Radikalen und die darauf folgende Reaktion mit anderen Molekülen bilden zum einen den Auslöser als auch die Triebkraft für die Mehrzahl an Abbauprozessen von Spurengasen in der Troposphäre. Trotz der sehr geringen Konzentrationen tragen Radikale daher auf Grund ihrer hohen Reaktivität entscheidend zur Zusammensetzung der Atmosphäre bei [30]. Das Hydroxylradikal gilt in der Troposphäre als dominierende Spezies beim Abbau organischer Verbindungen aus anthropogenen und natürlichen Quellen. Der Prozess zur Bildung von OH-Radikalen beinhaltet die primäre Photolyse von Ozon bei Wellenlängen unterhalb von 320 nm unter Bildung von angeregten Sauerstoffatomen $O(^1D)$ und angeregten Sauerstoffmolekülen $O_2(^1\Delta_g)$. Die Mehrzahl der aktivierten Spezies wird durch Stöße mit dem umgebenden Gas deaktiviert. In Gegenwart von Wasser besteht jedoch für die $O(^1D)$ -Atome die Möglichkeit zur Bildung von OH-Radikalen. Die Reaktionssequenz ist in den Gleichungen 1.2 bis 1.3 zusammengefasst.



Weitere Quellen für die Bildung von OH-Radikalen stellen die Photolyse von H_2O_2 , HONO sowie von Formaldehyd und Aceton dar.

Ferner besitzen Hydroxylradikale in der Biologie als Vertreter der *reactive oxigen species* (ROS) eine wesentliche Bedeutung bei der Entstehung verschiedener Krankheiten wie Diabetes mellitus, Alzheimer, Huntington oder Parkinson. Die hohe Reaktivität der OH-Radikale führt zu einer unspezifischen Zerstörung der umliegenden Zellbestandteile. In der lebenden Zelle entstehen ROS hauptsächlich als Nebenprodukte in der Atmungskette. Abgesehen von ihrer pathogenen Wirkung spielen OH-Radikale eine entscheidende Rolle für das Immunsystem, das sie gezielt während Entzündungsreaktionen erzeugt, um eine antimikrobielle Umgebung zu erschaffen.

Der Einfluss von Wasser auf atmosphärisch relevante Reaktionen steht seit langem zur Diskussion. Etwa erfährt die HO_2 -Selbstreaktion unter der Bildung von H_2O_2 und O_2 eine Beschleunigung um einen Faktor drei in Gegenwart von Wasser [31–33]. Die Größe dieses Effektes lässt sich nicht allein durch einen effizienteren Stoßenergietransfer in Gegenwart von Wasser erklären [34]. Vielmehr schreiben Hamilton und Lii diesen Effekt dem Reaktionsverlauf über die primäre Bildung eines $\text{HO}_2\text{-H}_2\text{O}$ -Komplexes zu [35]. Allerdings fehlt umfassendes Verständnis des molekularen Mechanismus. In unserer Arbeitsgruppe konnte in experimentellen Untersuchungen für die Reaktion von Acetaldehyd mit OH-Radikalen in Anwesenheit von Wasser eine deutliche Beschleunigung beobachtet werden. Theoretische Untersuchungen belegen, dass der beobachtete Effekt auf die signifikante Absenkung der Schwellenenergie der Reaktion, durch Komplexierung mit einzelnen Wassermolekülen, zurückzuführen ist [36, 37]. Ähnliches Verhalten wird für die Reaktionen von Aceton mit OH-Radikalen [2], von Ameisensäure mit OH-Radikalen [38] sowie N_2O_5 mit HCl [39] postuliert. Hingegen bestehen Hinweise darauf, dass die hohe Stabilität von OH- H_2O -Komplexen bei der Reaktion zwischen Methan und OH-Radikalen zu einer Verlangsamung führt [40].

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit dem Einfluss von Wasser und Wasserstoffbrücken auf verschiedene Prozesse in der Gasphase. Dafür wurde die Temperaturabhängigkeit der Reaktionen von Propanal [41], Stickstoffmonoxid und der beiden

β -Diketone Acetylaceton und 3-Methylacetylaceton mit Hydroxylradikalen im Bereich von 60 bis 300 K untersucht. Zusätzlich wurde der Einfluss geringer Mengen Wasser auf die beiden Reaktionen von Propanal und Stickstoffmonoxid sowie auf die Dynamik der β -Diketone im Lavaldüsenstrahl analysiert. Alle Reaktionen besitzen eine gewisse Relevanz für die Chemie der Atmosphäre. Auf Grund von neuen quantenmechanischen Untersuchungen der Reaktion von Alaninethylester mit OH-Radikalen, die in Kooperation mit der Arbeitsgruppe Francisco entstanden [42], erfolgt zudem eine ergänzende Bewertung der Ergebnisse meiner Diplomarbeit [43]. Diese Reaktion dient als Modellsystem für den Angriff von Hydroxylradikalen auf Aminosäuren und kann daher zum Verständnis von primären Schädigungen durch ROS beitragen.

Das folgende Kapitel 2 stellt die experimentellen Techniken vor. Dabei wird zunächst in einem allgemeinen Abschnitt auf den Abkühlungsprozess mittels adiabatischer Expansion eingegangen. Im Anschluss daran erfolgt eine umfassende Beschreibung zur Berechnung der Wandkontur von Lavaldüsen, die das zentrale Bauteil der verwendeten Messapparatur darstellen. Daraufhin wird der apparative Aufbau und die Auswertemethodik detailliert erklärt. Das darauf folgende Kapitel 3 ist in vier Abschnitte gegliedert, entsprechend den verschiedenen untersuchten Reaktionen. Zunächst wird auf die Reaktion von Propanal mit OH-Radikalen eingegangen und der experimentell beobachtete Einfluss von Wasser auf die Reaktionskinetik im Kontext mit quantenmechanischen Untersuchungen erläutert, die in unserer Arbeitsgruppe entstanden. Im Anschluss folgt eine Darstellung der Ergebnisse zur Rekombinationsreaktion von Stickstoffmonoxid mit OH-Radikalen, die ebenfalls in Gegenwart von Wasser untersucht wurde. Molekulardynamische Rechnungen von der Arbeitsgruppe Gerber unterstützen die Diskussion der experimentellen Daten [44]. Daraufhin werden die Ergebnisse zur Reaktion zwischen Alaninethylester mit OH-Radikalen angeführt und im Zusammenhang mit neuen quantenmechanischen Rechnungen diskutiert, die im Rahmen einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe Francisco entstanden [42]. Den Abschluss bildet die Darstellung der Ergebnisse zu den Reaktionen von Acetylaceton und 3-Methylacetylaceton mit OH-Radikalen. Weiterführende Messungen zur Dynamik im System der β -Diketone im Lavaldüsenstrahl sind im Anhang A enthalten.

Kapitel 2

Experimenteller Teil

2.1 Übersicht

Das Experiment arbeitet mit einer typischen „Pump-Probe“-Anordnung. Eine schematische Übersicht ist in Abbildung 2.1 gezeigt. Die zeitliche Entwicklung des Reaktionssystems wird über die relative Verschiebung zwischen Anregung und Abfrage verfolgt.

Dabei photolysiert zunächst ein Excimerlaser bzw. ein frequenzvervierfacher Nd:YAG-Laser ein geeignetes Vorläufermolekül. Die hierbei generierten Hydroxylradikale können zeitverzögert durch laserinduzierte Fluoreszenz detektiert werden. Die Abfrage verwendet einen über die zweite Harmonische eines Nd:YAG-Lasers gepumpten, frequenzverdoppelten Farbstofflaser. Anregungs- und Abfragestrahl liegen kollinear zum Düsenstrahl auf einer gemeinsamen, optischen Achse. Beide werden von der Rückseite der Düsenkammer durch Lochblenden über dielektrische Spiegel eingekoppelt. Die Fluoreszenz wird mit Hilfe eines optischen Filtersystems spektral selektiert und mit einem Sekundärelektronenvervielfacher detektiert. Ein Boxcarintegrator integriert das zeitabhängige Fluoreszenzsignal und gibt es über eine A/D-Wandlerkarte an die Messsoftware weiter.

Das Kernstück der Apparatur bildet die Lavaldüse, die über zwei gepulst betriebene Magnetventile mit den Reaktandgasen versorgt wird. Sie erzeugt einen isentropen

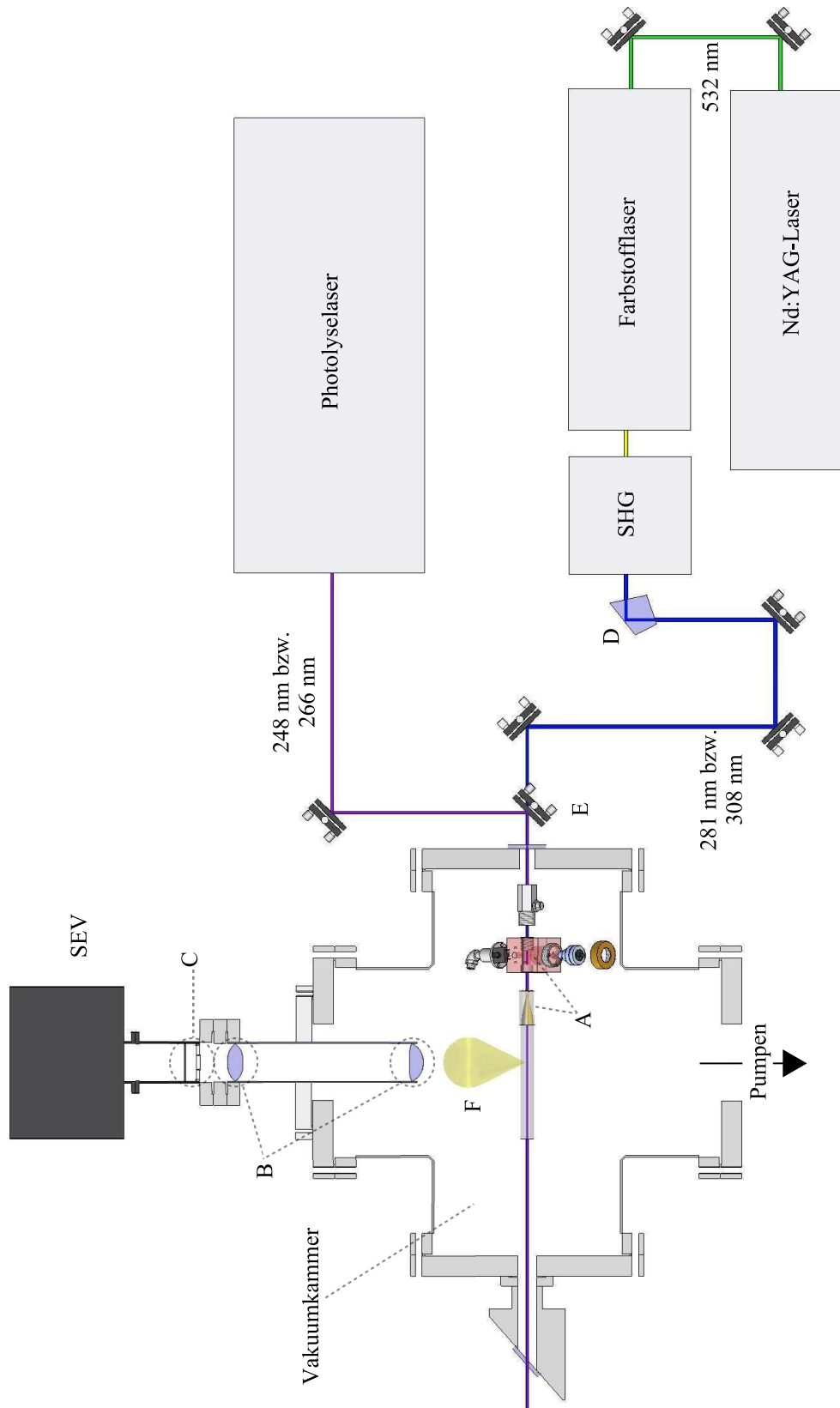


Abb. 2.1: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus der gepulsten Lavaldüsenapparatur: A Lavaldüse (mit Stagnationsvolumen), B Keplerteleskop, C Filterkombination, D Pellin-Broca-Prisma, E Strahlteiler, F Fluoreszenzsignal, SEV Sekundärelektronenvervielfacher, SHG Frequenzverdopplungseinheit.

Gasfluss mit konstanten Strömungseigenschaften, der als Tieftemperaturreaktionsmedium genutzt werden kann. Die Expansion zeichnet sich dabei durch eine konstante Geschwindigkeit und folglich auch konstante Temperatur und Dichte aus. Die Dichte im Gasstrahl ist dabei so groß, dass ein thermisches Ensemble erhalten bleibt. Translations-, Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade befinden sich im Gleichgewicht.

Fernab der folgenden umfangreichen Beschreibung der experimentellen Techniken sei an dieser Stelle ebenso auf frühere Arbeiten der Göttinger Lavaldüsenapparatur verwiesen [45–47].

2.2 Adiabatische Expansion

Die Erzeugung tiefer Temperaturen mittels adiabatischer Expansion eines Gases findet in zahlreichen Bereichen der Forschung Verwendung. Vorangestellt seien an dieser Stelle spektroskopische Untersuchungen. Die schmale Energieverteilung in der Expansion führt sowohl zu einer deutlich geringeren Dopplerbreite als auch zu einer Verringerung der Anzahl der beobachteten Spektrallinien. Als weitere Anwendungen seien beispielsweise die Untersuchung von Aggregationsprozessen und inelastischen und reaktiven Streuprozessen genannt.

Die Erzeugung kalter Molekularstrahlen mittels adiabatischer Expansion geht auf einen Ansatz von Kantrowitz und Grey von 1951 zurück [48]. Sie wollten mit ihrer Versuchsbeschreibung eine Intensitätssteigerung im Vergleich zu einem effusiven Gasstrahl erreichen, waren sich aber bereits der Temperaturverringerung bewusst. Bei der adiabatischen Expansion strömt ein Gas aus einem Hochdruckreservoir durch eine kleine Düse ins Vakuum. Ist der Durchmesser der Öffnung viel größer als die mittlere freie Weglänge des Gases ($\lambda \ll d$) treten in diesem Bereich zahlreiche Stöße auf, die zur Ausbildung eines gerichteten Gasstroms im Vakuumteil des Aufbaus führen. Die ungerichtete thermische Bewegung der Gasmoleküle wird umgewandelt in eine makroskopische, gerichtete Strömung, die eine schmale Geschwindigkeitsverteilung um die mittlere Flussgeschwindigkeit aufweist. Die Translationsenergie des sich mit Flussgeschwindigkeit bewegenden Bezugssystems wird reduziert [49–51].

Zur Charakterisierung der Expansionsbedingungen ist die Einführung einiger Größen sinnvoll. Die Schallgeschwindigkeit c_S ist eine wesentliche Bezugsgröße zur Beschreibung kompressibler Strömungen und gibt die Geschwindigkeit an, mit der sich Informationen im Strömungsfeld ausbreiten.

$$c_S(z) = \sqrt{\frac{\gamma k_B T(z)}{m}} \quad (2.1)$$

Hierbei bezeichnet $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ den Adiabasiemkoeffizienten, k_B die Boltzmann-Konstante, $T(z)$ die Temperatur im Fluss in Abhängigkeit zur Entfernung vom Strömungsurprung und m die atomare Masse. Ackeret führte 1928 zu Ehren von Ernst Mach die Mach-Zahl $M(z)$ ein, für die folgende Beziehung gilt:

$$M(z) = \frac{v(z)}{c_S(z)} = \frac{\text{Strömungsgeschwindigkeit}}{\text{Schallgeschwindigkeit}} \quad (2.2)$$

Die Gesamtenergie des Gases setzt sich aus den Anteilen der inneren Energie U , der Kompressionsenergie pV und der Strömungsenergie $\frac{1}{2}mv^2$ zusammen. Es folgt aus dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik:

$$U_0 + p_0V_0 + \frac{1}{2}mv_0^2 = U_1 + p_1V_1 + \frac{1}{2}mv_1^2 \quad (2.3)$$

Die Indizes bezeichnen hierbei die Bedingungen vor (Index 0) und nach der Expansion (Index 1). Nach Einführung der massennormierten Enthalpie folgt für die Flussgeschwindigkeit $u(z)$:

$$u(z) = [2(h_0 - h(z))]^{1/2} = \left[2 \int_{T(z)}^{T_0} c_p dT \right]^{1/2} \quad (2.4)$$

wobei für die Wärmekapazität c_p die Beziehung

$$c_p = \left(1 - \frac{1}{\gamma} \right) \frac{k_B}{m} \quad (2.5)$$

genutzt wurde.

Damit ergibt sich für die Temperatur $T(z)$ im Düsenstrahl:

$$\frac{T(z)}{T_0} = \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} \cdot M^2(z)\right)^{-1} \quad (2.6)$$

Die Bedingungen im Gasstrahl sind also für ein gegebenes Gas und damit definierten Adiabatiekoeffizienten bei vorgegebenen Eigenschaften im Stagnationsvolumen eine reine Funktion der Machzahl $M(z)$. Es ergibt sich für die mittlere Fluggeschwindigkeit:

$$v(z) = M(z) \sqrt{\frac{\gamma k_B T_0}{m} \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2(z)\right)^{-1}} \quad (2.7)$$

Zusammen mit der adiabatischen Zustandsgleichung ergibt sich für den Druck $p(z)$ und die Dichte $\rho(z)$ der Expansion:

$$\frac{\rho(z)}{\rho_0} = \left[1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2(z)\right]^{-\frac{1}{\gamma - 1}} \quad (2.8)$$

$$\frac{p(z)}{p_0} = \left[1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2(z)\right]^{-\frac{\gamma}{\gamma - 1}} \quad (2.9)$$

Die Strömungsbedingungen sind folglich nur abhängig von der örtlichen Machzahl $M(z)$ sowie von den Bedingungen im Stagnationsvolumen. Die Gegebenheiten des Expansionsraumes haben keinen Einfluss.

In einer freien Expansion nehmen Temperatur und Dichte mit zunehmender Entfernung von der Düse kontinuierlich ab, weshalb sich eine freie Expansion nur sehr eingeschränkt zur Untersuchung von kinetischen Prozessen eignet. Der Abkühlungsprozess beruht, wie beschrieben, auf einer Umwandlung der ungerichteten thermischen Energie in Strömungsenergie des Gasflusses. Durch Stöße relaxieren auch Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade und geben Energie an die Translationsenergie ab, die praktisch als „Kältebad“ fungiert. Die Effizienz der beiden Prozesse hängt sowohl von dem entsprechenden Wirkungsquerschnitt σ ($E_{trans} \rightarrow E_{rot}$ bzw. $E_{trans} \rightarrow E_{vib}$) und der Anzahl der Stöße ab [49, 51, 52]. Im Allgemeinen gilt:

$$\sigma(E_{trans} \rightarrow E_{trans}) > \sigma(E_{rot} \rightarrow E_{trans}) > \sigma(E_{vib} \rightarrow E_{trans}) \quad (2.10)$$

Ab einem gewissen Abstand zur Düse treten praktisch keine Stöße mehr auf und die Besetzung der Energiezustände bleibt konstant. Obwohl teilweise für die Rotation und insbesondere für die Schwingung keine Boltzmann-Verteilung erreicht wird, ist es gebräuchlich, auch diesen eine definierte Temperatur (T_{rot} , T_{vib}) zu zuweisen. In der Expansion ist daher folgende Relation der Translations-, Rotations- und Schwingungstemperatur zu erwarten:

$$T_{trans} < T_{rot} < T_{vib} \quad (2.11)$$

Die Veränderung der Flussbedingungen in Abhängigkeit zur relativen Ortskoordinate, sowie die geringe Dichte in der Expansion, die die Einstellung des thermischen Gleichgewichts verhindert, führt dazu, dass die freie Expansion in kinetischen Messungen nur bedingt geeignet ist.

Mit der Verwendung einer CRESU-Apparatur (Cinétique de Réaction en Ecoulement Supersonique Uniforme) ist es möglich, diese Einschränkungen zu umgehen. Entscheidend hierfür ist die Verwendung einer speziell geformten, konvergent-divergenten Lavaldüse. Der Gasfluss wird bis zu einer bestimmten Endgeschwindigkeit beschleunigt. Die Gasdichte in der Expansion liegt typischerweise im Bereich von $10^{16} - 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und ist ausreichend hoch, das thermische Gleichgewicht zu erhalten. Ferner existiert eine definierte Gastemperatur.

2.3 Die Lavaldüse

Um 1889 beschrieb de Laval in einem britischen Patent eine konvergent-divergente Düse als Aufsatz auf eine Gasturbine [53]. Im Vergleich zu einfachen konvergenten Düsen, die damals dafür Verwendung fanden und bei moderaten Druckverhältnissen von weniger als 2:1 zwischen Düseneingang und -ausgang arbeiteten, nutzt die Lavaldüse größere Druckdifferenzen und erzeugt damit auch wesentlich größere Geschwindigkeiten im Gasfluss. Heute findet die Lavaldüse breite Anwendung, beispielsweise bei niedrigen Überschallgeschwindigkeiten im Dampfturbinenbau, bei mittleren und höheren Geschwindigkeiten in der Antriebstechnik als Schubdüse von Flugzeugen und Raketen sowie in der Überschallwindkanaltechnik bei Machzahlen

der Größenordnung bis 20. Entscheidend für diese Anwendungen sind dabei vor allem die konstanten Strömungseigenschaften sowohl in radialer Ausdehnung als auch entlang des Düsenstrahls.

Die hohe Abkühlrate in Verbindung mit der vergleichsweise hohen Dichte im Fluss erzeugt ein Ensemble, das zwar thermisch, aber nicht zwangsläufig chemisch equilibriert ist. Wie bereits im vorigen Abschnitt 2.2 gezeigt wurde, sind Temperatur, Druck und Dichte der Expansion bei gegebenen Bedingungen im Stagnationsvolumen nur noch abhängig von der Machzahl. Eine Lavaldüse beschleunigt das Expansionsgas auf eine konstante Geschwindigkeit, woraus ebenso die Konstanz von Temperatur, Druck und Dichte in der Expansion folgt. Diese Bedingungen können dabei über eine Strecke von mehr als zehn Düsendurchmessern erhalten bleiben, was einigen Zentimetern entspricht. Bezogen auf die Flussgeschwindigkeit, die im Bereich von mehreren hundert Metern in der Sekunde liegt, entspricht das einer Dauer von mehr als hundert Mikrosekunden bevor der Gasstrahl zusammenbricht. Diese Zeit kann zur Untersuchung schneller dynamischer Prozesse genutzt werden.

Das Arbeiten bei verschiedenen Temperaturen und Drücken erfordert eine Auswahl unterschiedlicher Lavaldüsen, da jede Düse für eine definierte Temperatur und Dichte konzipiert werden muss. Die Berechnung der Wandkontur der Düse ist hierbei entscheidend und soll im Folgenden erläutert werden. Sie erfolgt im Wesentlichen in zwei separaten Schritten: der Berechnung des isentropen Kerns und der anschließenden Bestimmung der Grenzschicht, die den Kern vor viskosen Effekten und Wärmetransfer von der Umgebung abschirmt. Das hier beschriebene Verfahren zur Berechnung der Düsenkontur beruht auf Ausarbeitungen von Atkinson [54, 55] die wiederum eine Grundlage für verschiedene andere Arbeiten bildeten [45, 47]. Dennoch sei an dieser Stelle aufgrund der Wichtigkeit für die hier vorgestellten Experimente erneut eine Zusammenfassung gegeben.

Wie bereits erwähnt, besitzen Lavaldüsen eine konvergent-divergente Bauform. In der konvergenten Region erfolgt die Beschleunigung einer Unterschallströmung, während im divergenten Teil eine Überschallströmung beschleunigt wird. Diese Aussage verdeutlicht das unterschiedliche Verhalten kompressibler Fluide im Unter-

und im Überschallbereich. Den mathematischen Zusammenhang beschreibt die so genannte Flächen-Geschwindigkeits-Beziehung:

$$\frac{dA}{A} = \frac{dv}{v} (M^2 - 1) \quad (2.12)$$

Hierbei bezeichnet A den Querschnitt, v die Flussgeschwindigkeit und M die Machzahl. Im Unterschallbereich ($M < 1$) muss der Düsenquerschnitt für eine Beschleunigung abnehmen. Dahingegen muss für eine Beschleunigung im Überschallbereich ($M > 1$) der Düsenquerschnitt zunehmen. Wie Gleichung 2.12 außerdem verdeutlicht, erreicht der Fluss bei minimaler Querschnittfläche am Übergang des konvergenten in den divergenten Bereich – dem Düsenhals – gerade die Schallgeschwindigkeit ($M = 1$).

Es zeigt sich, dass der konvergente Teil der Düse nur einen geringen Einfluss auf die Strömungseigenschaften der Expansion besitzt. Er sollte jedoch eine möglichst große Krümmung in der Umgebung des Düsenhalses besitzen und stetig in die divergente Region übergehen. Andernfalls kann die Strömung der Wandkontur nicht folgen und reißt ab. Die Bildung von Schockwellen in der Düse wäre die Folge. Des Weiteren sollte der konvergente Bereich eher kurz sein, da mit größerer Kontaktfläche mit der Düsenkontur die Dicke der Grenzschicht ansteigt. Allerdings ist am Düsenhals eine möglichst geringe Dicke der Grenzschicht anzustreben. Dies impliziert gleichzeitig, dass die konvergente Krümmung mit größerer Entfernung zum Düsenhals abnehmen muss.

Viel entscheidender für die Bedingungen der Expansion ist der divergente Bereich der Düse. Die Methode der Charakteristiken ermöglicht die Berechnung des isentropen Kerns der Expansion. Eine Charakteristik, oder auch Machsche Linie, bezeichnet hierbei den Verlauf der Ausbreitung einer Störung des Strömungsfeldes, hervorgerufen beispielsweise durch eine Änderung des Winkels der Wand, an der sich die Strömung entlang bewegt. Hierbei führt die Betrachtung einer Überschallströmung zu einer enormen Vereinfachung, da sich die Störung mit Schallgeschwindigkeit ausbreitet und sich daher nur stromabwärts auswirken kann.

Die Prandtl-Meyer-Expansion beschreibt das Verhalten einer Überschallströmung beim Umströmen einer konvexen Ecke mit dem Winkel Ψ , wie Abbildung 2.2 für

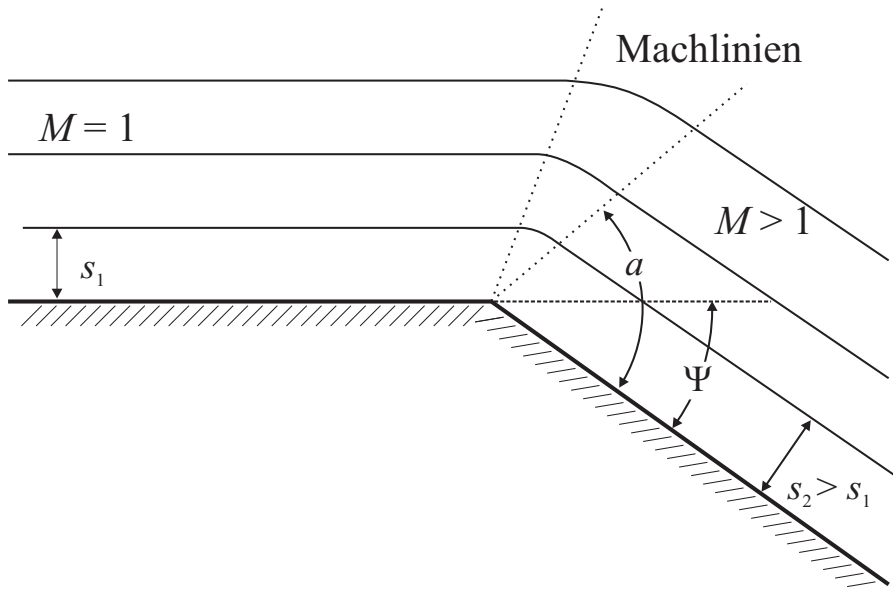


Abb. 2.2: Prandtl-Meyer Expansion beim Umströmen einer konvexen Ecke mit Überschallgeschwindigkeit.

eine Strömung mit Schallgeschwindigkeit verdeutlicht [56, 57]. Der vorher parallele, ebene Fluss geht wieder in einen parallel zur Wand verlaufenden Fluss mit erhöhter Flussgeschwindigkeit über. Dabei nimmt der Abstand der Stromlinien zu und entsprechend die Dichte des Fluids ab. Ein sektorförmiges Übergangsgebiet, begrenzt durch zwei Machsche Linien, verbindet die beiden Strömungsgebiete vor und hinter der Ecke. Die Machschen Linien schneiden die Stromlinien jeweils bei gleicher Machzahl und damit auch bei gleichem Winkel. Die Geschwindigkeit im Fluss ist durch den Umlenkwinkel oder auch Machwinkel a eindeutig definiert. Es gilt:

$$a = \sin^{-1}(1/M) \quad (2.13)$$

Gebäuchlicher ist allerdings der Zusammenhang zwischen der Machzahl und dem Prandtl-Meyer Winkel Ψ :

$$\Psi = \sqrt{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}} \tan^{-1} \left(\sqrt{(M^2-1) \frac{\gamma-1}{\gamma+1}} \right) - \tan^{-1} \left(\sqrt{(M^2-1)} \right) \quad (2.14)$$

Die Wandkontur einer Lavaldüse lässt sich nun aus einer unendlichen Anzahl infinitesimal kleiner Winkeländerungen darstellen [54]. Beim Gang in ein dreidimensio-

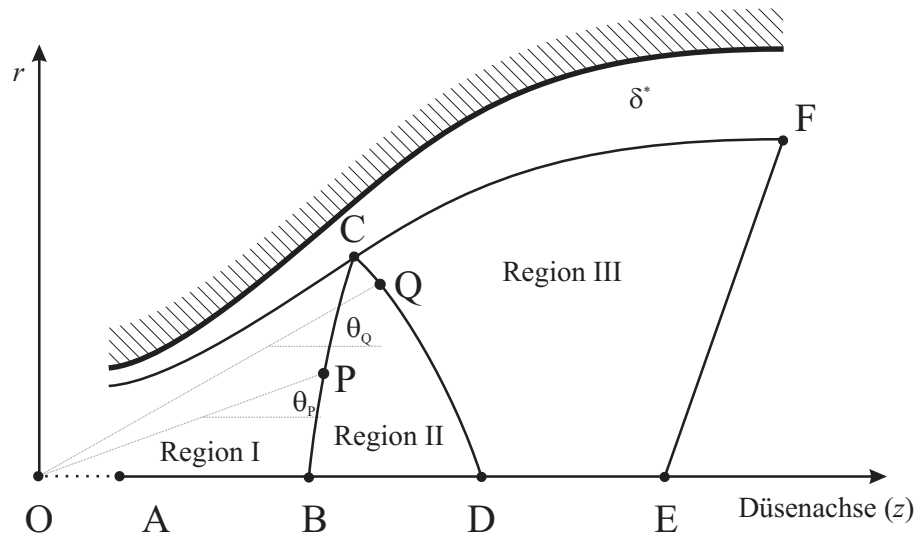


Abb. 2.3: Divergender Bereich einer Lavaldüse: Die Berechnung des isentropen Kerns einer Lavaldüsenexpansion erfolgt entlang geeigneter Charakteristiken BC, CD und EF. Eine Grenzschicht δ fasst den Strahlkern ein und schirmt ihn von der Umgebung ab.

nales System kommt es zwangsläufig zu einer Überschneidung von Charakteristiken, die ihren Ursprung an Ecken verschiedener radialer Winkel haben. Die Effekte auf das Strömungsfeld verhalten sich in diesem Fall additiv.

Die Berechnung der Wandkontur erfolgt mit einem Computerprogramm von D. B. Atkinson [54]. Es nutzt einen Lösungsansatz von Moger und Ramsay zur Berechnung von Charakteristiken der Lavaldüse [58]. Ausgegangen wird von einigen benutzerdefinierbaren Parametern (Art des expandierten Gases und damit auch der Wert des Adiabasiemkoeffizienten, Strahldichte, Machzahlverlauf in der Düse, Strömungswinkel am Wendepunkt der Wandkontur sowie dem Halsdurchmesser zur Skalierung der Düse) [45, 47]. Dabei wird der isentrope Kern der Expansion wie in Abbildung 2.3 dargestellt, in drei Regionen mit unterschiedlichen Strömungseigenschaften unterteilt.

In Region I erweitert sich der Querschnitt deutlich, das Fluid beschleunigt auf etwa die Hälfte der letztlichen Machzahl.

Das Strömungsverhalten in Region II lässt sich analog einer Quellströmung beschreiben. Die Stromlinien scheinen aus einem gemeinsamen Punkt radial zu entspringen. Demnach ist die Machzahl ausschließlich eine Funktion der Entfernung zur Quelle.

Die Beschleunigung auf die endliche Machzahl erfolgt in Region III, in der auch Charakteristiken, die das homogene Strömungsfeld stören, durch Reflektion an der Wand parallel zum Gasfluss abgelenkt werden. Verschiedene Charakteristiken grenzen die drei Regionen voneinander ab. Sie bilden den Startpunkt für die Bestimmung der Düsenkontur. Für achsensymmetrische Düsen ist das Arbeiten in Zylinderkoordinaten vorteilhaft. Hierbei steht z für die Entfernung entlang der Strahlachse und r für die radiale Entfernung von der Strahlachse. Das Strömungsfeld kann nun aus den folgenden Differentialgleichungen bestimmt werden:

$$\frac{dr}{dz} = \tan(\theta \mp a) \quad (2.15)$$

$$0 = d\theta \pm \frac{\cot(a)}{W} dW \mp \frac{\sin(\theta) \sin(a)}{\sin(\theta + a)} \frac{dr}{r} \quad (2.16)$$

wobei θ den Flusswinkel zur Strahlachse beschreibt, a den Machwinkel (Gleichung 2.13) und W das Verhältnis von Strömungsgeschwindigkeit v zur thermodynamischen Grenzgeschwindigkeit v_{max} , die der Geschwindigkeit entspricht, bei der die gesamte thermische Energie des Gases in Strömungsenergie umgewandelt ist.

$$W^2 = \left(\frac{v}{v_{max}} \right)^2 = \frac{\gamma - 1}{2} M^2 \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2 \right)^{-1} \quad (2.17)$$

$$v_{max} = \sqrt{\frac{2\gamma}{\gamma - 1} \frac{RT_0}{M}} \quad (2.18)$$

Hierbei entspricht R der allgemeinen Gaskonstante und M der Molmasse des Expansionsgases und T_0 der Temperatur im Raum vor der Düse, dem Stagnationsvolumen.

Als Ansatzpunkt für die Berechnungen dient Region II, deren Grenzen bereits vollständig über die benutzerdefinierten Parameter, den Winkel η im Wendepunkt der Wandkontur C bezogen auf die Strahlachse und den Machzahlverlauf entlang der

Düse, definiert sind. Es gilt hierbei für die Prandtl-Meyer Winkel von Punkten entlang der Charakteristiken BC sowie CD:

$$\Psi_P = \Psi_B + 2\theta_P \quad (2.19)$$

$$\Psi_Q = \Psi_C + 2(\eta - \theta_Q) \quad (2.20)$$

Ψ_B , Ψ_C , Ψ_P und Ψ_Q sind hierbei die Prandtl-Meyer-Winkel an den Punkten B, C, P und Q, θ_P und θ_Q beschreiben die Winkel der Stromlinien bezogen auf die Strahlachse (siehe Abbildung 2.2). Über die Prandtl-Meyer Winkel werden zunächst mit Gleichung 2.14 die Machzahlen bestimmt. Da in Region II eine radiale Ausbreitung der Stromlinien besteht und die Machzahl eindeutig über den Abstand zu einem scheinbaren Ursprung O definiert ist, sind die Ortskoordinaten der Charakteristiken BC und CD bestimmbar. Die Strecke EF begrenzt das Netz der Charakteristiken. Ab hier haben Stromlinien die letztendliche Machzahl erreicht und verlaufen parallel zur Strahlachse. Weitere Charakteristiken in den Regionen I und III werden sukzessiv aus bekannten Punkten des Strömungsfeldes entlang der Charakteristiken BC und CD sowie der Flussachse, deren Machzahlverlauf vordefiniert ist, von der Mitte nach außen approximiert. Damit ist zwar die relative Lage der Charakteristiken bekannt, für die Bestimmung der Grenze des isentropen Kerns ist aber deren Länge l entscheidend. Der Massefluss entlang BF, der eine Erhaltungsgröße ist, dient daher als Skalierungsfaktor. Der absolute Düsenquerschnitt berechnet sich aus dem Verhältnis der Flächen von Düsenhals A^* und Düsenausgang A .

$$dm = rW (1 - W^2)^{\frac{1}{\gamma-1}} \sin(a) dl \quad (2.21)$$

$$\frac{A}{A^*} = \frac{1}{M} \left[\left(\frac{2}{\gamma+1} \right) \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2 \right) \right]^{\frac{\gamma+1}{2(\gamma-1)}} \quad (2.22)$$

Der Wärmeübertrag und die Viskosität des Fluids an der Düsenwand darf nicht vernachlässigt werden wie bis hierhin getan. Es wird daher eine Grenzschicht δ^* eingeführt, die den isentropen Kern von diesen Effekten isoliert [54]. Im expandierenden Fluss nimmt die Dicke dieser Grenzschicht zu, was auch der Grund für das Zusammenbrechen der Expansion nach einer gewissen Ausbreitungsstrecke ist. Ursache dafür ist der konstante Hintergrunddruck gegen den die Lavaldüsenexpansion durchgeführt wird. Der Gegendruck hat die Größenordnung des statischen Drucks

in dem Gasstrahl und verhindert so eine Expansion senkrecht zur Ausbreitungsrichtung nach Verlassen der Düse. Es wird deshalb auch von einer angepassten Expansion gesprochen. Dies ist ein großer Unterschied zu einer freien Expansion, wo ein möglichst geringer Gegendruck angestrebt wird. Die Überlagerung der am Hintergrunddruck reflektierten Wellen führt hier zur Bildung eines Verdichtungsstoßes, der so genannten Machscheibe, der die nutzbare Wegstrecke der Expansion begrenzt. Eine Lavaldüsenexpansion besitzt folglich große Ähnlichkeit mit einem Flussreaktor, wobei die den Gasstrahl einfassende Grenzschicht letztlich als Wand fungiert. Die mit dem Computerprogramm [54] errechneten Daten dienen als Grundlage für die Fertigung der Düsen.

2.4 Bestimmung der Expansionsbedingungen

Der optimale Betrieb von Lavaldüsen ist nur bei einem definierten Verhältnis von Stagnationsdruck zu Hintergrunddruck gegeben. Nicht angepasste Bedingungen führen bei zu hohem Gegendruck hinter dem Düsenausgang zu einer Ablösung des Gasstrahls von der Wand in der Düse, begleitet von einem Verdichtungsstoß. Als Folge wird die konzipierte Machzahl nicht erreicht. Ein zu geringer Hintergrunddruck führt hingegen zu einer Expansion hinter dem Düsenausgang und damit einer Verringerung von Temperatur und Dichte der Expansion nach Verlassen der Düse. Konstante Expansionsbedingungen sind essentiell für die Messung von Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten, da diese sowohl druck- als auch temperaturabhängig sind. Nach jedem Austausch der Lavaldüsen werden daher die Expansionsbedingungen durch Anpassung von Hintergrund- und Stagnationsdruck optimiert. Zur Bestimmung der thermodynamischen Eigenschaften im Fluss werden zwei verschiedene Techniken eingesetzt: Die Messung des Aufpralldruckes der Expansion mit einem Pitot-Staurohr sowie die Messung der Rotationstemperatur über laserinduzierte Fluoreszenz. Die thermodynamischen Bedingungen in der Expansion sind für gegebene Eigenschaften im Stagnationsvolumen eine reine Funktion des Adiabatiekoeffizienten und der Machzahl (siehe Gleichungen 2.6, 2.8 sowie 2.9). Die direkte Messung der Temperatur oder des statischen Druckes in der Expansion ist durch den gepulsten Betrieb der Apparatur allerdings nicht möglich. Der statische Druck

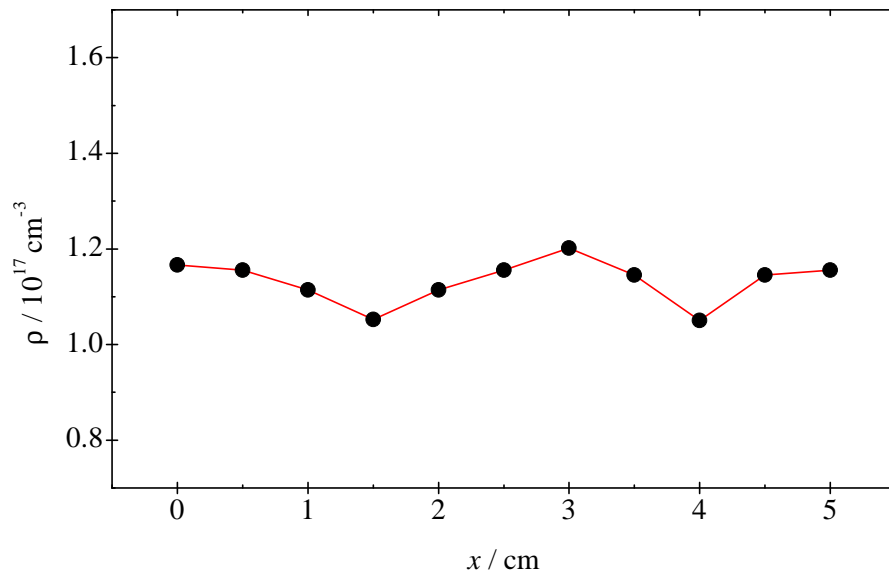


Abb. 2.4: Dichteprofil entlang der Expansionsachse einer Lavaldüse bestimmt über dynamische Druckmessung mittels Pitot-Staurohr für die Düse M351E17.

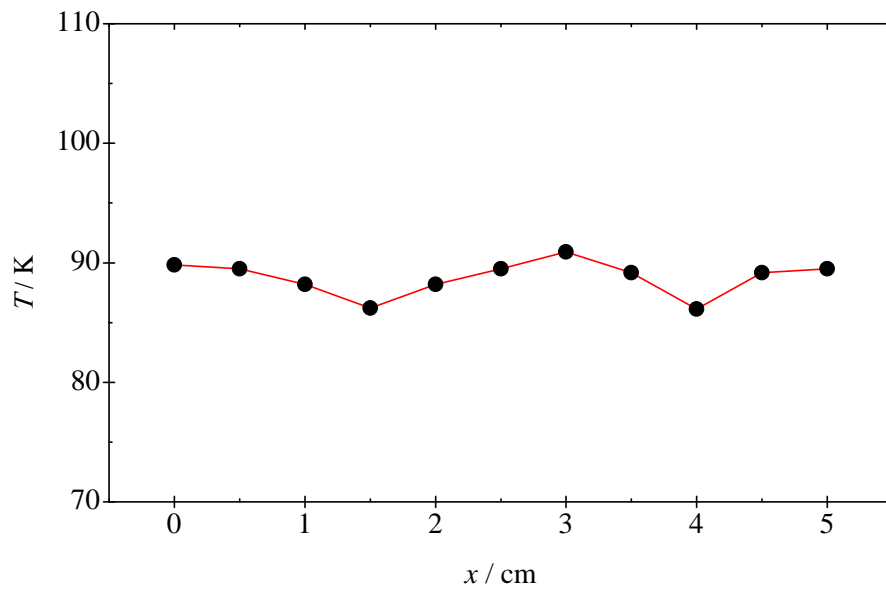


Abb. 2.5: Temperaturprofil entlang der Expansionsachse einer Lavaldüse bestimmt über dynamische Druckmessung mittels Pitot-Staurohr für die Düse M351E17.

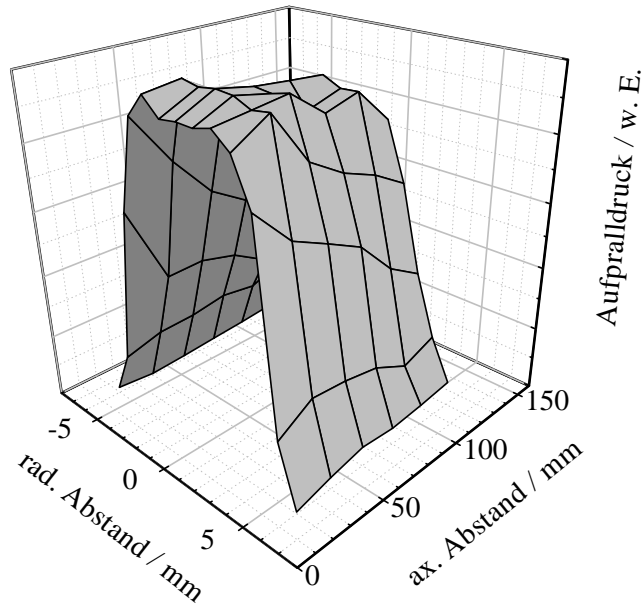


Abb. 2.6: Darstellung des Aufpralldrucks radial und längs eines Lavaldüsenstrahls der Düse M408E16 [46].

in der Expansion p ist jedoch über die Rayleigh-Pitot-Formel mit dem Aufpralldruck p_i der Expansion verknüpft:

$$\frac{p_i}{p} = \left[\frac{(\gamma + 1)M^2}{2} \right]^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \left[\frac{\gamma + 1}{2\gamma M^2 - (\gamma - 1)} \right]^{\frac{1}{\gamma-1}} \quad (2.23)$$

Für die Messung des Aufpralldrucks wird ein kleiner piezoelektrischer Drucksensor (Honeywell 40PC001B) entlang der Achse des Gasstrahls eingebaut und dessen Abstand zum Düsenblock über einen Schrittmotor eingestellt. Die gleichzeitige Bestimmung des Stagnationsdruckes ermöglicht nun die Bestimmung der thermodynamischen Bedingungen im Gasstrahl [54, 55]. Die Messung des Stagnationsdruckes erfolgt über einen Differenzdruckmesser (Omega PX 170-28GV bzw. PX26-005GV), der in den Düsenblock eingebaut ist und variiert für verschiedene Düsen zwischen 50 und 150 mbar. Abbildung 2.4 und 2.5 zeigen ein Temperatur- bzw. Dichteprofil entlang des Gasstrahls. Ein Vorteil dieser Methode ist die hohe Ortsauflösung, die durch die Fläche des Aufpralldrucksensors gegeben ist. Die Verschiebung des Sensors orthogonal zur Ausbreitungsrichtung ermöglicht die Messung der radialen

Ausdehnung des Gasstrahls wie in Abbildung 2.6 dargestellt [46]. Allerdings verliert die isentrope Beziehung, auf der die Ableitung der Expansionsbedingungen beruht, natürlich im Bereich der Grenzschicht ihre Legitimation.

Eine weitere Möglichkeit für die Bestimmung der Temperatur ist die Messung eines rotationsaufgelösten Fluoreszenzspektrums der Hydroxylradikale bei konstanter Verzögerungszeit zwischen Photolyse und Fluoreszenzanregung [54, 55]. Durch die vergleichsweise hohe Dichte und die damit verbundene hohe Stoßzahl bleiben die Moleküle der Expansion thermisch equilibriert. Translations-, Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade befinden sich im Gleichgewicht. Die zeitliche Größenordnung für die Relaxation der OH-Radikale nach der Photolyse ist für den betrachteten Temperatur- und Druckbereich bekannt und beträgt einige Mikrosekunden [45]. In diesem Fall erfolgt die Besetzung der Energieniveaus nach der Boltzmann-Verteilung.

$$\frac{N_n}{N} = g_n \exp\left(-\frac{E_{nm}}{k_B T}\right) \quad (2.24)$$

N_n bezeichnet hierbei die Besetzung des Energieniveaus E_n , g_n seinen Entartungsgrad und k_B die Boltzmann-Konstante.

Das Spektrum der OH-Radikale setzt sich aus zwölf unterschiedlichen Zweigen zusammen [59]. Ein Zweig bezeichnet hierbei eine Serie optischer Übergänge zwischen Rotationsniveaus bei gleicher Änderung der Quantenzahl. Da die Besetzung der Ausgangsniveaus mit der Intensität der Fluoreszenzemission zusammenhängt, kann hierüber die Temperatur bestimmt werden. Die Intensität der Fluoreszenz I_{nm} ist proportional zu der Besetzung des Ausgangsniveaus N_n sowie dem Einsteinkoeffizienten für die spontane Emission A_{nm} des Übergangs.

$$I_{nm} \propto N_n A_{nm} \quad (2.25)$$

Eine geeignete Auftragung der Intensität als Funktion der Energie des Energieniveaus, aus dem die Fluoreszenzanregung erfolgt, ergibt eine Gerade der Steigung $-1/k_B T$.

$$\ln \frac{I_{nm}}{A_{nm}} = \text{konst.} - \frac{E_n}{RT} \quad (2.26)$$

Eine Verschiebung des Düsenblockes relativ zur Detektionsoptik ermöglicht die Bestimmung der Temperatur entlang der Strahlachse. Allerdings sind nur Punkte im Zentrum der Expansion auf der Achse der Laserstrahlen zugänglich. Die Methode der Messung der Rotationstemperatur ermöglicht eine hohe Zeitauflösung bei der Bestimmung der Expansionsbedingungen. Außerdem offenbart diese Technik eine Möglichkeit zur Kontrolle, ob die Annahme des thermischen Gleichgewichts zwischen den Freiheitsgraden des Gases, welches sich wegen der vergleichsweise hohen Dichte einstellen sollte, tatsächlich zutreffend ist.

2.5 Messtechnischer Aufbau

2.5.1 Vakuumsystem und Gasversorgung

Als Expansionsraum wird eine Edelstahl-Vakuumkammer (6-fach 250-CF-Kreuz) verwendet. Zur Vakuumerzeugung wird eine Pumpenkombination bestehend aus einer zweistufigen Drehschieberpumpe (BOC Edwards, E2M80) und einer Wälzkolbenpumpe (BOC Edwards, EH500) verwendet. Diese Kombination ermöglicht einen maximalen Durchsatz von etwa $400 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ und einen Druck von 10^{-3} mbar im Gasballast-freien Betrieb. Das zentrale Bauteil der Apparatur bildet der Düsenblock, der das Stagnationsvolumen von etwa 0.5 cm^3 einschließt (siehe Abbildung 2.8). Er besteht aus einem hohlen Aluminiumblock, der auf eine hohle Gewindestange montiert wird und eine Aufnahme für die Lavaldüse besitzt. Das Stagnationsvolumen wird über zwei gepulst arbeitende Ventile mit einer Taktrate von 10 Hz befüllt. Beide Ventile besitzen eine Öffnungszeit von 7 ms. Im Vergleich zu einem kontinuierlich betriebenen Experiment bewirkt das gepulste Arbeiten eine deutliche Verringerung der benötigten Pumpkapazität und eine Verringerung des Gasverbrauchs um etwa eine Größenordnung. Ein Ventil (Bosch, modifizierte PKW-Einspritzdüse) führt das Vorläufermolekül H_2O_2 bzw. 2,4-Pentandion oder 3-Methyl-2,4-pentandion als Gasmischung mit dem verwendeten Badgas Stickstoff zu. Das Badgas wird dafür zur Anreicherung mit dem Radikalvorläufer durch eine mit dem flüssigen Radikalvorläufer gefüllten Sättiger geleitet. Das zweite Ventil (General Valve, Series 9) führt den vorgemischten Reaktanden, welcher in einer separaten

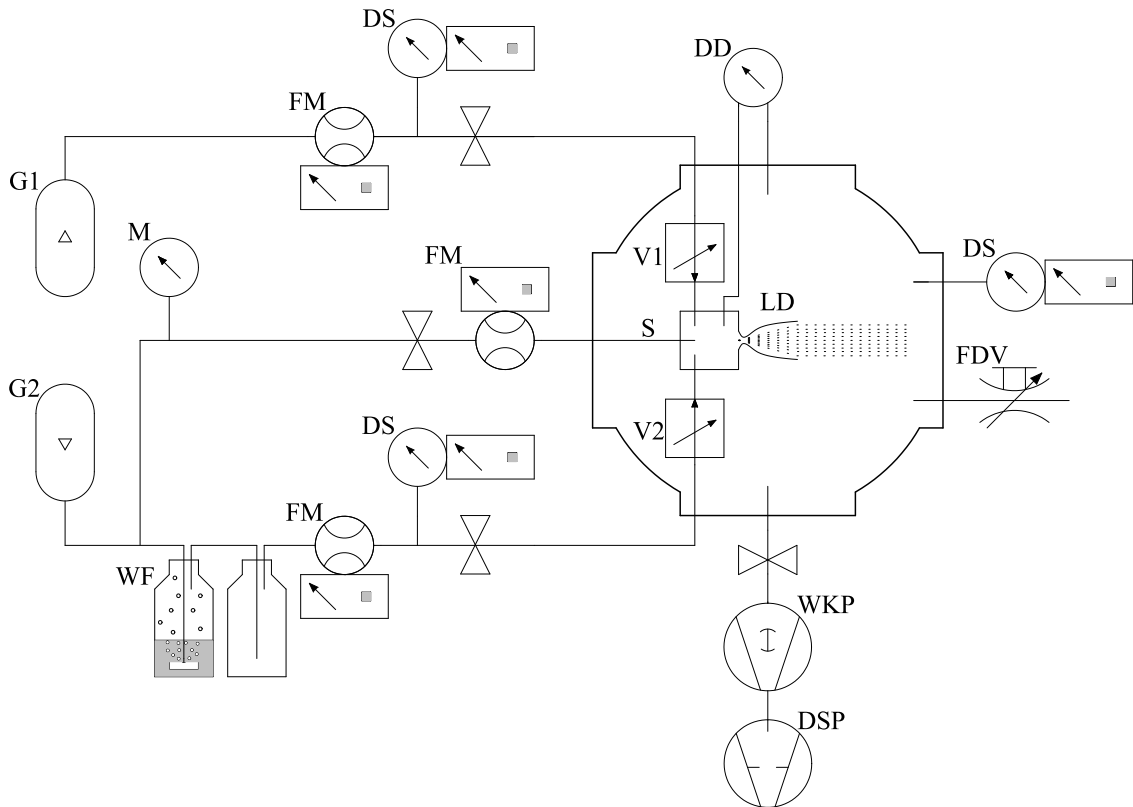


Abb. 2.7: Das Gasversorgungssystem: (DD) Differenzdruckmesser, (DS) kapazitiver Drucksensor, (DSP) Drehschieberpumpe, (FDV) Feindosierventil, (FM) Durchflussmesser, (G1) Edelstahl-Mischgasflasche, (G2) Stickstoff-Vorratsflasche, (LD) Lavaldüse, (M) Federmanometer, (S) konstanter Spülstrom, (V1) Ventil (General Valve), (V2) Ventil (Bosch), (WF) Waschflasche mit H_2O_2 , (WKP) Wälzkolbenpumpe.

Vorratsflasche (Air Liquide, Edelstahl) lagert, zu. Um das Fenster zum Stagnationsvolumen von photochemischen Produkten frei zu halten, wird zudem ein konstanter Spülstrom eingeleitet. Der Druckanstieg im Stagnationsvolumen wird über einen piezoelektrischen Drucksensor (Omega PX 170-28GV bzw. PX26-005GV) gemessen und zur Anpassung der Flusseigenschaften optimiert. Der Durchfluss der einzelnen Komponenten zu den Ventilen wird über separate Durchflussmesser (Tylan, FC260) geregelt. Diese werden für jede Gasmischung kalibriert und ermöglichen so eine genaue Bestimmung der einzelnen Reaktionskomponenten im Expansionsstrahl. Zusätzlich überwachen Drucksensoren (MKS, 750B und 850B) die Zuflüsse

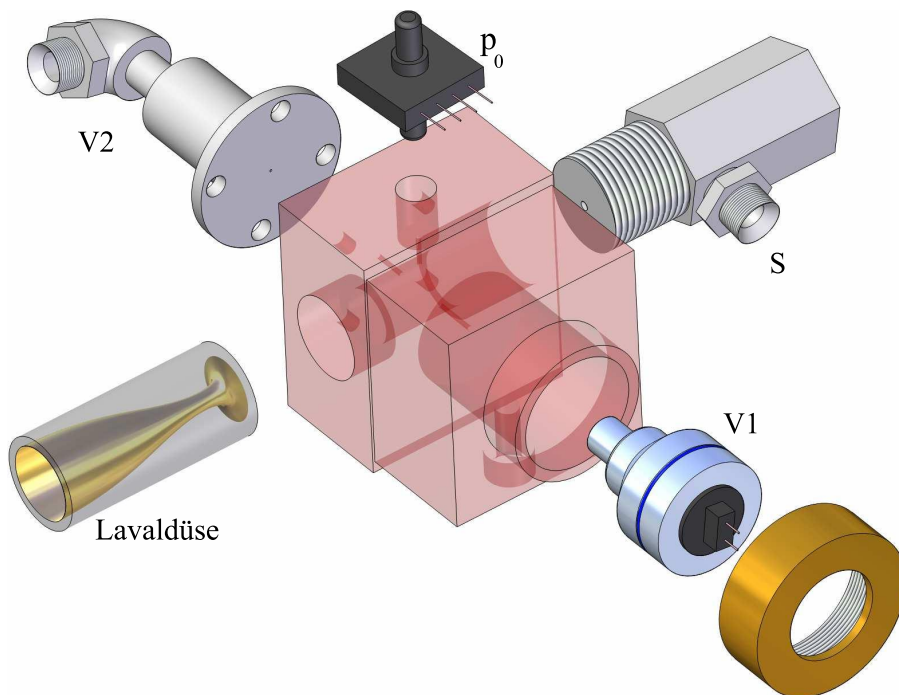


Abb. 2.8: Düsenblock: Zwei Magnetventile V1 und V2 sowie ein konstanter Spülstrom S befüllen das Stagnationsvolumen. Der Stagnationsdruck wird über einen piezoelektrischen Differenzdruckmesser P_0 gemessen.

zu den Magnetventilen, um deren optimale Funktion zu gewährleisten. Der Hintergrunddruck im Expansionsraum wird mit einem kapazitiven Drucksensor (MKS, 626A) gemessen und über ein Feindosierventil, das einen kontinuierlichen Gasstrom in die Kammer lässt, geregelt.

Da bei den Messungen der 1,3-Diketone diese sowohl als Vorläufermolekül, als auch als Überschusskomponente dienen, erfolgt die Messung mit einer Variation des Aufbaus. Die Reaktandkonzentration wird über zwei parallel geschaltete Durchflussmesser eingestellt, von denen der erste mit einem an Diketon gesättigten Gasstrom und der zweite mit dem reinen Badgas betrieben wird. Die Gasflüsse werden vor einem Ventil zusammengeführt und zur Konzentrationseinstellung gegeneinander geregelt. Das zweite Ventil findet nur in Messungen Verwendung, in denen der Wassereinfluss auf die Reaktion untersucht wird. Die Anreicherung des Gasflusses mit Wasser erfolgt analog zu dem bereits beschriebenen Verfahren über einen temperierten Sättiger.

Messungen bei Raumtemperatur werden durch eine Modifikation dieses Aufbaus ermöglicht. Das Experiment wird mit einem kontinuierlichen Durchfluss betrieben, indem die Stößel der Magnetventile entfernt werden. Ferner wird die Pumpenleistung verringert und die Lavaldüse durch ein Strömungsrohr ersetzt. Auf diese Weise wird sichergestellt, dass Primärprodukte abgeführt und so Folgereaktionen vermieden werden.

2.5.2 Das Lasersystem und das optische Nachweissystem

Im Verlauf dieser Arbeit werden drei verschiedene Vorläufermoleküle zur Generierung von Hydroxylradikalen eingesetzt. Bei der Verwendung von Wasserstoffperoxid erfolgt die Photolyse bei einer Wellenlänge von 248 nm, die mit einem KrF-Excimerlaser (Lambda Physik, EMG-101, Gasmischung: 120 mbar 5 %iges Fluor-Helium-Gemisch, 150 mbar Krypton, 2230 mbar Helium) erzeugt wird. Die Laserpulsdauer beträgt 12 ns mit einer maximalen Pulsenergie von etwa 150 mJ. Für die Detektion der Hydroxylradikalkonzentration wird laserinduzierte Fluoreszenz genutzt. Die Fluoreszenzanregung erfolgt mit einem frequenzverdoppelten Farbstofflaser (Lambda Physik, Scanmate 2E), der durch die zweite Harmonische eines Nd:YAG-Lasers (Spektra Physics, Quanta Ray GCR 150) optisch gepumpt wird. Dabei wird die $Q_1(1)$ -Linie der $(0 \rightarrow 1)$ -Bande des $A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$ elektronischen Übergangs bei 281.195 nm verwendet. Als Farbstoff dient Rhodamin 6G in Ethanol (Lambda Physik, LC 5900).

Als weitere Radikalvorläufer werden 2,4-Pentandion, sowie 3-Methyl-2,4-pentandion genutzt. Beide Moleküle befinden sich in einem dynamischen Gleichgewicht mit ihrer konjugierten Enolform [60, 61]. Das UV Spektrum von Acetylaceton und 3-Methylacetylaceton bei Raumtemperatur zeigt eine breite, strukturlose Bande mit einem Absorptionsmaximum um 270 nm [61, 62], die dem $\pi - \pi^*$ Übergang der Enolform zugeschrieben wird. Die Anregung ist verbunden mit einer Spaltung des Moleküls unter Bildung von OH-Radikalen [63, 64]. Zur Photolyse wird die frequenzvervierfachte Strahlung eines gütegeschalteten Nd:YAG-Lasers (Quantel, Brilliant) bei 266 nm verwendet. Die Laserpulsdauer beträgt 5–6 ns bei einer maximalen Pulsenergie von 45 mJ. Die OH-Radikale werden hierbei mit einer geringen Quantenaus-

beute ausschließlich im Schwingungsgrundzustand gebildet. Zugunsten der Signalintensität ist es vorteilhaft für die Fluoreszenzanregung Sulforhodamin 101 (Lambda Physik, LC 6600) zu verwenden und damit die $Q_1(1)$ -Linie der $(0 \rightarrow 0)$ -Bande des $A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$ elektronischen Übergangs bei 307.844 nm zu pumpen.

Anregungs- und Abfragelaser werden durch hochreflektierende dielektrische Spiegel kollinear zur Achse der Gasexpansion durch ein Quarzfenster (50×2 mm) in der Rückwand der Vakuumkammer eingekoppelt. Ein weiteres Quarzfenster (15×2 mm) schließt das Stagnationsvolumen ab. Durch ein Brewsterfenster an der Vorderseite der Vakuumkammer wird der Gasstrahl ausgekoppelt, um Streustrahlung zu vermeiden. Die verwendeten Intensitäten für Anregung und Abfrage gewährleisten einen linearen Zusammenhang zum Fluoreszenzsignal der OH-Radikale. Zudem besteht in keiner der untersuchten Reaktionen ein Einfluss der Laserenergie auf die Reaktionskinetik. Der Einfluss von Sättigungs- und Mehrphotoneneffekten kann somit ebenso ausgeschlossen werden, wie die Reaktion mit Photolyseprodukten der Reaktanden.

Das isotrop emittierte Fluoreszenzlicht wird zunächst durch ein orthogonal zu den Laserstrahlen im Abstand von 50 mm angebrachtes Keplerteleskop ($f_1 = 50$ mm, plankonvex, $f_2 = 200$ mm, bikonvex) und ein Filtersystem geleitet und von einem Sekundärelektronenvervielfacher (Thorn EMI, 9413QB) detektiert. Das Filtersystem, bestehend aus einem UV Kurzpassfilter (Schott, UG 11, 1 mm Dicke) und einem Interferenzfilter (Dr. Hugo Anders, $\lambda = 306$ nm $T_{max} = 0.37$, FWHM = 8.5 nm), selektiert einen schmalen Spektralbereich des einfallenden Spektrums und vermeidet die Detektion von Streustrahlung. Das Signal des Sekundärelektronenvervielfachers wird von einem Boxcar-Integrator (EG&G Parc, 4121B) integriert und als Rechteckspannung an eine A/D-Wandlerkarte (Data Translation) weitergegeben. Das Signal wird in einen Computer eingelesen und von einem Messprogramm verarbeitet.

2.6 Datenverarbeitung

Abbildung 2.9 zeigt ein Blockschaltbild des elektronischen Messaufbaus. Ein Messrechner steuert sowohl den zeitlichen Ablauf als auch die Datenaufnahme über ein

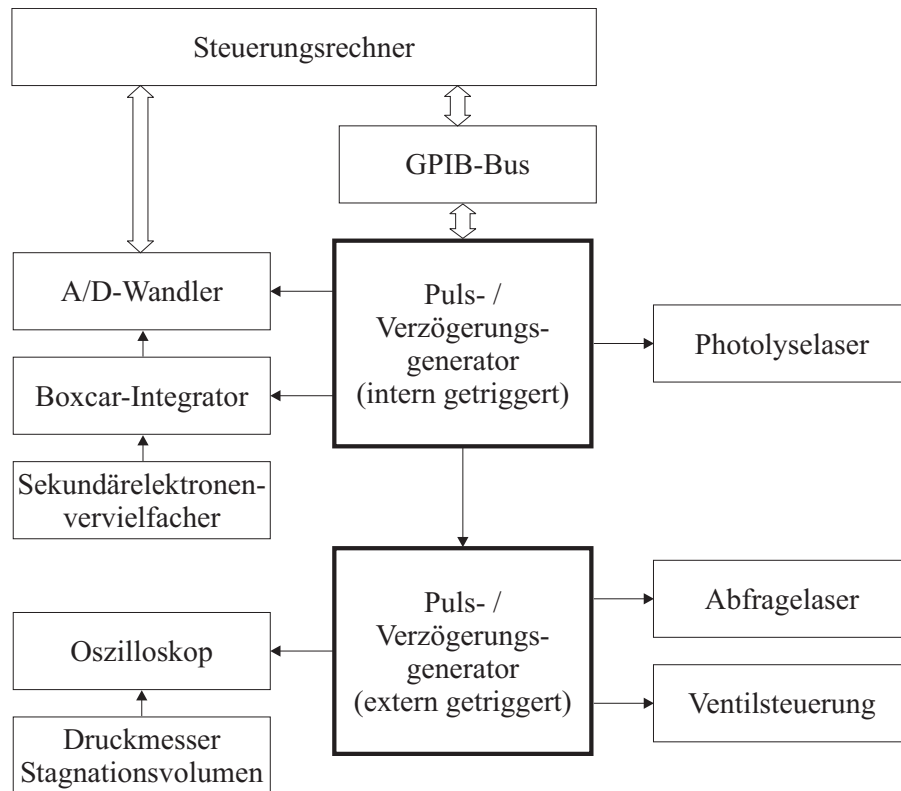


Abb. 2.9: Blockschaltbild zum Messablauf.

auf Agilent VEE basierendes Computerprogramm. Zwei Pulsgeneratoren (Stanford Research Systems, DG535) koordinieren den zeitlichen Ablauf des Experiments mit einer Repetitionsrate von 10 Hz. Der Messzyklus beginnt mit dem Öffnen der beiden Magnetventile. Der Druckanstieg im Stagnationsvolumen wird simultan zur Kontrolle auf einem Oszilloskop angezeigt. Nach Ausbilden eines konstanten Stagnationsdruckes startet der Photolyselaser die Reaktion. Die Hydroxylradikalkonzentration wird über das Nd:YAG / Farbstofflasersystem zu einem festen Zeitpunkt abgefragt. Die zeitliche Auflösung (typischerweise $1 \mu\text{s}$) wird durch die relative Verschiebung des zeitlich variablen Excimerpulses, relativ zur Fluoreszenzanregung, erreicht. Der Sekundärelektronenvervielfacher detektiert das Fluoreszenzlicht und gibt das Signal an einen Boxcar-Integrator weiter. Da die Fluoreszenzlebensdauer der Hydroxylradikale unter den verwendeten Reaktionsbedingungen einige hundert Nanosekunden beträgt, war eine zeitliche Diskriminierung zwischen Streulicht der

Laser und Fluoreszenz möglich. Das Signal des Sekundärelektronenvervielfachers wird über $150 \mu\text{s}$ integriert, in einen Rechteckspannungspuls umgewandelt und über eine A/D-Wandlerkarte in den Messrechner eingelesen. Das Signal wird zur Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses typischerweise über 30-50 Einzelschüsse gemittelt.

2.7 Messungen der Geschwindigkeitskoeffizienten für Reaktionen des Hydroxylradikals

Die Auswertung der zeitabhängigen Fluoreszenzsignale erfolgt unter Annahme einer Reaktionssequenz von Photolyse, Relaxation der angeregten Hydroxylradikalkonzentration ins thermodynamische Gleichgewicht durch Stöße mit einem Badgas M und Reaktion mit einer Reaktand-Spezies X.



Aus diesem Reaktionsschema lässt sich für die Hydroxylradikalkonzentration das folgende Reaktionsgeschwindigkeits-Zeit-Gesetz ableiten:

$$\frac{d[\text{OH}]}{dt} = k'_{\text{relax}} [\text{OH}^*] [\text{M}] - k'_{\text{reakt}} [\text{OH}] [\text{X}] \quad (2.30)$$

Unter den verwendeten experimentellen Bedingungen werden im Vergleich zu den Hydroxylradikalen sehr viel höhere Konzentrationen der Reaktanden [X] sowie des Badgases [M] eingesetzt. Die Hydroxylradikalkonzentration liegt bei Verwendung von Wasserstoffperoxid als Radikalvorläufer bei Raumtemperatur bei etwa 10^{12} cm^{-3} und in den Lavaldüsenexpansionen bei etwa 10^{11} cm^{-3} . Bei Verwendung von 2,4-Pentandion bzw. 3-Methyl-2,4-pentandion war die Hydroxylradikalkonzentration nochmals um einen Faktor von etwa 10 bzw. 30 geringer. Die Konzentrationen der Reaktanden [X] liegen im Bereich von etwa $2 \cdot 10^{12}$ bis $8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ und

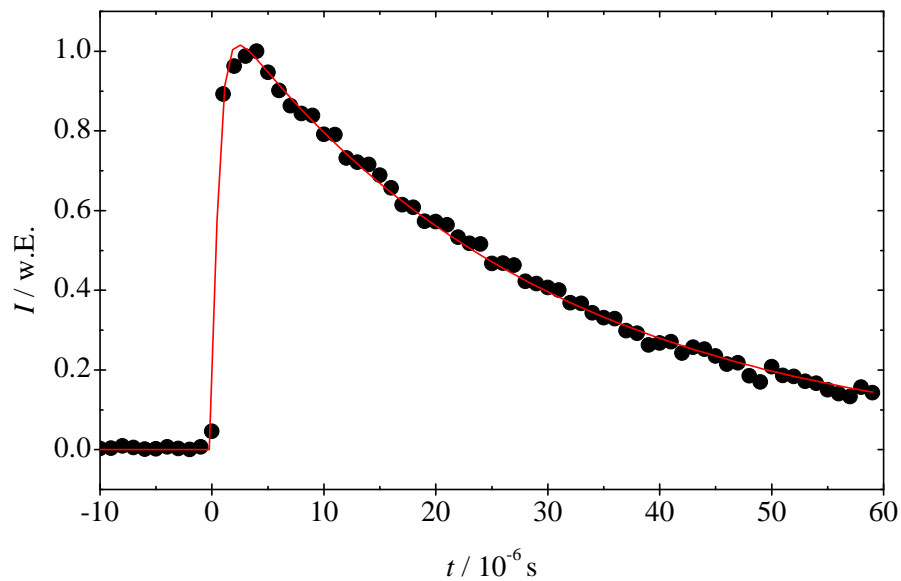


Abb. 2.10: Typischer zeitabhängiger Signalverlauf der OH-Fluoreszenz aufgenommen bei einer Temperatur von 86 K und Dichte von $1.00 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ bei der Reaktion von Stickstoffmonoxid mit OH ($[\text{NO}] = 6.76 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, $[\text{N}_2] = 0.93 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $[\text{OH}] \approx 1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$).

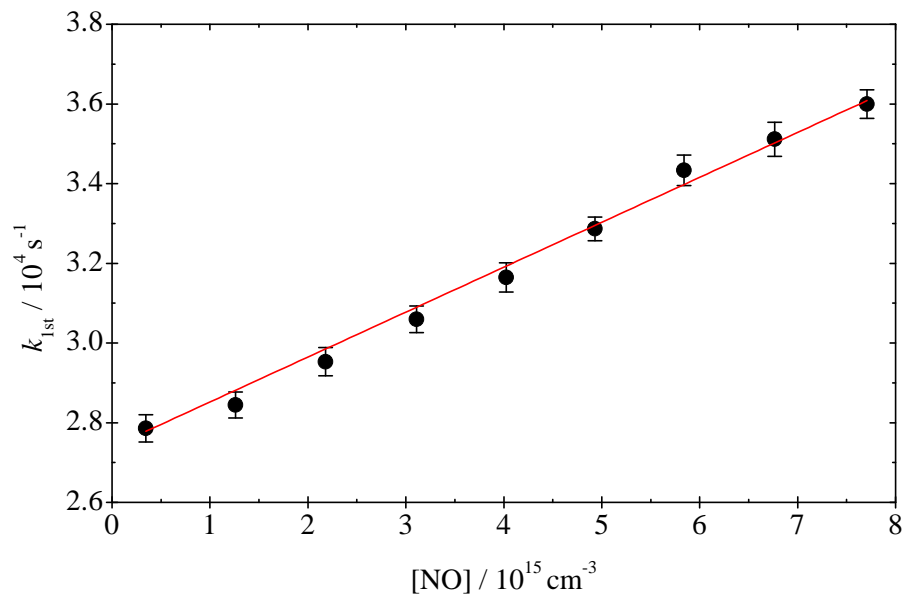


Abb. 2.11: Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten zweiter Ordnung: Auftragung des Geschwindigkeitskoeffizienten pseudo-erster Ordnung gegen die Reaktandkonzentration für die Reaktion von Stickstoffmonoxid mit OH bei einer Temperatur von 86 K und Dichte von $1.00 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

können daher ebenso wie die Badgaskonzentration $[M]$ als konstant angesehen und in den Geschwindigkeitskoeffizienten einbezogen werden. Es folgt ein Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung.

$$\frac{d[\text{OH}]}{dt} = k_{\text{relax}} [\text{OH}^*] - k_{\text{reakt}} [\text{OH}] \quad (2.31)$$

Nach Integration ergibt sich daraus

$$[\text{OH}](t) = \frac{k_{\text{relax}}[\text{OH}]_{t=0}}{k_{\text{reakt}} - k_{\text{relax}}} [\exp(-k_{\text{relax}}t) - \exp(-k_{\text{reakt}}t)] \quad (2.32)$$

wobei $[\text{OH}]_{t=0}$ die Hydroxylradikalkonzentration zum Zeitpunkt $t = 0$ bezeichnet. Die Anpassung der experimentellen Datenspur an Gleichung 2.32 erfolgt unter Verwendung des Levenberg-Marquardt-Algorithmus des Programms Origin (OriginLab Corporation). Die Untersuchung der zeitabhängigen Hydroxylradikalkonzentration in Abhängigkeit von der Reaktandkonzentration ermöglicht die Bestimmung des Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten zweiter Ordnung. Sie ergibt sich aus der Steigung einer Auftragung des Geschwindigkeitskoeffizienten pseudo-erster Ordnung gegen die Reaktandkonzentration.

Unter Verwendung verschiedener Lavaldüsen sowie der Messung in einem einfachen Strömungsrohr wird die Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten im Bereich von 60 – 298 K untersucht. Die Ergebnisse für die verschiedenen Reaktionen sind in Kapitel 3 diskutiert.

2.7.1 Messung der Dynamik von 1,3-Diketonen

Die Reaktionen von 2,4-Pentandion und 3-Methyl-2,4-pentandion mit OH-Radikalen zeigten tendenziell kein abweichendes Verhalten von den anderen in dieser Arbeit untersuchten Prozessen. Sowohl der zeitabhängige Verlauf des Fluoreszenzsignals zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung als auch die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten wiesen nicht auf Konkurrenzprozesse hin. Die Auswertung erfolgte daher entsprechend dem in Abschnitt 2.7 beschriebenen Schema.

Da die Messungen jedoch neue Vorläufermoleküle zur Generierung der OH-Radikale verwendeten – die Enolformen der beiden β -Diketone – wurden weiterführende Messungen der OH-Ausbeute entlang der Achse des Gasstrahls durchgeführt. Außerdem wurde der Einfluss von Wasser auf den Signalverlauf ermittelt. Eine genaue Beschreibung der Messmethode sowie die erhaltenen Ergebnisse findet sich in Anhang A.

In Abwesenheit von Wasser zeigte sich im Verlauf des Düsenstrahls für beide Vorläufermoleküle in einigen Messungen ein leichter Anstieg, in anderen Messungen ein leichter Abfall der OH-Ausbeute. Hingegen konnte in vergleichbaren Untersuchungen unter Verwendung von Wasserstoffperoxid zur Erzeugung von OH-Radikalen, keine Veränderung des OH-Fluoreszenzsignals entlang des Düsenstrahls beobachtet werden. In Gegenwart von Wasser nahm bei der Verwendung der β -Diketone als Vorläufermolekül die OH-Ausbeute weniger stark zu, beziehungsweise sogar deutlich ab.

2.8 Verwendete Chemikalien

Die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien werden in Tabelle 2.1 aufgeführt. L-Alaninethylester wurde aus seinem Hydrochlorid durch Zugabe einer wässrigen Kaliumcarbonatlösung freigesetzt. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt [43]. Das 3-Methyl-2,4-pentandion liegt als Tautomerengemisch zusammen mit der konjugierten Enolform vor. Der Radikalvorläufer Wasserstoffperoxid wurde in einer Waschflasche gelagert und für die wasserfreien Messungen durch Einleiten von Stickstoff auf etwa 95 % aufkonzentriert. Für die Messungen in Gegenwart von Wasser wurde die Lösung durch Zugabe von Wasser auf 60 % verdünnt. Um einen konstanten Wasseranteil sicher zu stellen, wurde die Lösung spätestens nach jedem zweiten Versuchstag ausgetauscht. Die weiteren Chemikalien wurden ohne zusätzliche Reinigung verwendet. Als Trägergas diente Stickstoff der Firma Air Liquide mit einer Reinheit von 99.9990 %.

Tab. 2.1: Verwendete Chemikalien.

Substanz	Hersteller	Reinheit	$p_0, 20^\circ\text{C}$ [mbar]	$T_{Sdp.}$ [°C]
L-Alaninethylesterhydrochlorid	Alfa Aesar	99 %	–	–
3-Methyl-2,4-pentandion	Alfa Aesar	95 %	1.2	172
2,4-Pentandion	Sigma Aldrich	99.5 %	9.0	140
Propanal	Sigma Aldrich	96 %	341	49
Stickstoffmonoxid	Air Liquide	99.5 %	–	–152
Wasserstoffperoxid	Solvay Interox	70 %	1.9	150

Kapitel 3

Ergebnisse und Diskussion

3.1 Die Reaktion von Propanal mit OH-Radikalen

Der Einfluss von schwach gebundenen Komplexen auf Gasphasenreaktionen und auf Reaktionen in der Atmosphäre im Speziellen, ist bereits seit einigen Jahren Gegenstand der wissenschaftlichen Diskussion. Gesteigertes Interesse besteht an wasserhaltigen und Wasserstoffbrücken-gebundenen Komplexen. Eine Unterteilung der Addukte auf Grund ihrer Lebensdauer in equilibrierte und nicht equilibrierte Spezies erweist sich hierbei als sinnvoll. Nicht equilibrierte Komplexe reagieren unter der Bildung definierter Produkte weiter. Im Gegensatz dazu führt eine lange Lebensdauer zur Bildung thermisch equilibrierter Cluster [12]. Der direkte spektroskopische Nachweis kurzlebiger und damit nicht equilibrierter Intermediate gestaltet sich schwierig. Allerdings deuten beispielsweise die schnelle Schwingungsrelaxation eines Moleküls durch seinen Reaktionspartner oder, sofern die Lebensdauer des Komplexes eine Rotationsperiode übersteigt, eine isotrope Raumverteilung der Produkte bei differentiellen Streumessungen auf eine komplexbildende Reaktion hin [1]. Auch eine starke Temperaturabhängigkeit, die für verschiedene Radikal-Molekül-Reaktionen gefunden wird, kann als indirekter Hinweis auf einen Reaktionsverlauf über einen intermediär gebildeten Komplex gewertet werden [36,42,46,47,65–68].

Wasser ist eine ubiquitäre Spezies in der Atmosphäre. In Bodennähe beträgt die Wasserkonzentration maximal $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und nimmt bis zur Tropopause um etwa drei Größenordnungen ab. Innerhalb der Atmosphäre besitzt es entscheidenden

Einfluss auf den Strahlungshaushalt, wie auch auf die hier ablaufenden kinetischen und dynamischen Prozesse. Das chemische Verhalten von Wasser ist entscheidend durch seine Fähigkeit zur Bildung von Wasserstoffbrücken geprägt. Zahlreiche Untersuchungen unterschiedlicher Moleküle belegen eine Veränderung der spektroskopischen Eigenschaften bei Komplexierung mit Wasser. Exemplarisch angeführt seien beispielsweise die Komplexe von Ozon-Wasser, ClO^\cdot - [4] und ClO_2 -Wasser [5–8] oder Schwefelsäure-Wasser [9].

Von besonderem Interesse sind die Komplexe verschiedener, reaktiver Radikalspezies und Wasser. Radikalreaktionen dominieren die Atmosphärenchemie und sind entscheidend an der Bildung von Ozon in der Troposphäre und den meisten Abbauprozessen von Spurengasen aus anthropogenen und natürlichen Quellen beteiligt. Zahlreiche Radikal-Wasser-Komplexe sind bekannt. Ein signifikanter Beitrag zum Reaktionsgeschehen ist anzunehmen [12]. Der Einfluss der Komplexierung kann dabei rein sterisch sein oder aber zu einer Veränderung des effektiven Potentials führen, einhergehend mit einer Veränderung der Barrierenhöhe. Beispielsweise konnte für die Reaktion von $\text{HCOOH} + \text{OH}$ nicht nur ein katalytischer Effekt sondern auch eine Veränderung der Produktverteilung gezeigt werden [38, 69]. Dieser katalytische Effekt muss deutlich unterschieden werden vom Energietransfermechanismus, in dem Wasser als effektiver Stoßpartner wirkt und dem Radikal-Komplex-Mechanismus in Rekombinationsprozessen. Da alle beschriebenen Mechanismen die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen, fällt eine Differenzierung der einzelnen Beiträge oft schwer [36, 41].

Ein vergleichsweise umfassend untersuchtes Reaktionssystem von dem ein Wassereinfluss bekannt ist, ist die HO_2 -Selbstreaktion. In Gegenwart von Wasser zeigt sich eine Verdreifachung der Reaktionsgeschwindigkeit [31–33]. Dennoch gilt der Effekt nicht als vollkommen verstanden. Bekannt ist, dass die Reaktion über ein langlebiges Intermediat verläuft, dessen Stabilisierung essentiell für den Reaktionsverlauf ist. Der Einfluss von Wasser als effizienter Stoßpartner sowie als Bindungspartner in reaktiven Komplexen wird diskutiert. Einen ähnlichen Einfluss wie H_2O auf die Reaktion besitzt NH_3 [70]. Auch für die Rekombination von NO_2 und HO_2 wird eine deutliche Beschleunigung in Gegenwart von Wasser beobachtet, die vermutlich auf einem ähnlichen Effekt beruht [71].

Der Einfluss von einzelnen Wassermolekülen auf die Energetik einer Reaktion – und damit echte Katalyse – wurde in unserer Arbeitsgruppe bereits am System von Acetaldehyd mit OH untersucht [36, 37, 47, 72]. In Abwesenheit von Wasser zeigt die Reaktion eine stark negative Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten im Temperaturintervall von 60 K bis 300 K. Die Gegenwart von Wasser führt zu einer zusätzlichen Beschleunigung, die auf der Bildung eines H-Brücken gebundenen Komplexes beruht. Unter den verwendeten Messbedingungen kann ein Beitrag des Energietransfers durch Stöße ausgeschlossen werden. Die Reaktion verläuft nicht über ein langlebiges Intermediat und zeigt bis zu einem Druck von 1 bar keine Druckabhängigkeit.

Um zu einem umfassenderen Verständnis des Einflusses von Wasserclustern auf atmosphärisch relevante Reaktionen zu gelangen, wurden Untersuchungen am homologen System von Propionaldehyd mit OH in Gegenwart von 3 % Wasser durchgeführt. Als Referenz dient, wie in den Messungen des Acetaldehyds, die Reaktion ohne Wasser. Die Ergebnisse sind in der Diplomarbeit von Elsa Tellbach vorgestellt [73] und vor kurzem, erweitert durch quantenmechanische Rechnungen, veröffentlicht worden [41].

3.1.1 Die Reaktion von Propanal mit OH in Abwesenheit von Wasser

Die Reaktion von Propanal mit OH wurde im Temperaturintervall von 58 K bis 300 K untersucht. Abbildung 3.1 zeigt noch einmal exemplarisch den Verlauf des Fluoreszenzsignals. Aus diesem wird über eine nichtlineare Regressionsrechnung, der ein exponentielles Zeitgesetz zugrunde liegt, der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient pseudo-erster-Ordnung bestimmt. Aus der Konzentrationsabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten pseudo-erster Ordnung ergibt sich wie in Abbildung 3.2 gezeigt der Geschwindigkeitskoeffizient zweiter Ordnung (siehe Abschnitt 2.7). Beide Auftragungen bemessen die Qualität der Daten und werden daher an dieser Stelle angeführt. Bei tiefsten Temperaturen, unterhalb von 100 K, zeigt die Abhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten pseudo-erster Ordnung von der Reaktandkonzentration oftmals eine leichte Abweichung vom erwarteten linearen Ver-

halten. Die einsetzende Kondensation führt zu einer Verarmung der Gasphase an Reaktandspezies und damit zu einer Abnahme des Geschwindigkeitskoeffizienten pseudo-erster Ordnung. Für die lineare Regression zur Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten zweiter Ordnung werden daher nur Messungen mit geringerem Propanalanteil in der Reaktionsmischung verwendet. Ferner zeigt die Auftragung einen endlichen Ordinatenabschnitt, der auf verschiedene Verlustprozesse wie Diffusion aus dem Probevolumen, Quenchen der Fluoreszenz und die Reaktion von OH mit Wasserstoffperoxid zurückzuführen ist.

Die Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion in Abwesenheit von Wasser sind zusammen mit ausgewählten Daten anderer Arbeitsgruppen in Abbildung 3.3 für einen Temperaturbereich von 60 bis 400 K dargestellt und in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Die Reaktion zeigt eine deutlich negative Temperaturabhängigkeit, bevor sie unterhalb von 100 K in eine Sättigung überzugehen scheint. Die Ergebnisse stimmen im Fehlerbereich mit bestehenden Daten bei Raumtemperatur überein [74–76]. Auch eine Extrapolation des von Thévenet *et al.* [77] angedeuteten Temperaturverlaufs für den Bereich von 240 bis 400 K konnte bestätigt und um einen großen Datenbereich ausgeweitet werden.

Die Reaktion zeigt bei Raumtemperatur keinerlei Druckabhängigkeit bis mindestens 200 mbar [77]. Verschiedene Untersuchungen bestätigen, dass die Abstraktion des aldehydischen Wasserstoffatoms der dominierende Reaktionspfad der Reaktion von Propanal mit OH unter den gegebenen Messbedingungen ist. Die Angabe zum Anteil des primär gebildeten C_2H_5CO -Radikals variiert dabei zwischen mindestens 80 % [78] und der praktisch ausschließlichen Bildung dieser Spezies [79].

Reaktionen die eine negative Temperaturabhängigkeit zeigen, können keine Barriere im Vergleich zur thermischen Energie besitzen. Der Weg minimaler elektronischer Energie auf dem diese Reaktionen stattfinden, liegt unterhalb des asymptotischen Limits der Energie der isolierten Reaktanden [80]. In diesem Fall kontrollieren langreichweitige Potentiale die Reaktion, die die beiden Reaktionspartner zusammenführen oder gewissermaßen „einfangen“. Derartiges Verhalten wird vor allem für Ionen-Reaktionen erwartet, aber nicht zwangsläufig für die Reaktionen zwischen Radikalen und Molekülen, bei denen die gerichteten intermolekularen Kräfte naturgemäß viel schwächer sind. Ein einfaches Modell für eine Einfangtheorie, die

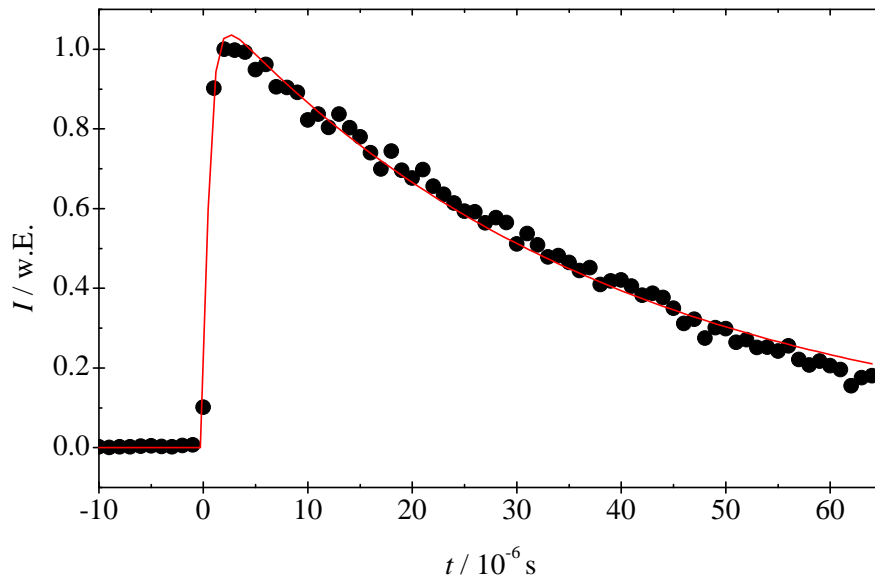


Abb. 3.1: Zeitabhängiges Fluoreszenzsignal von OH bei der Reaktion mit Propanal:
 $\rho_{ges} = 1.0 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $T = 75 \text{ K}$, $\rho_{Propanal} = 2.7 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

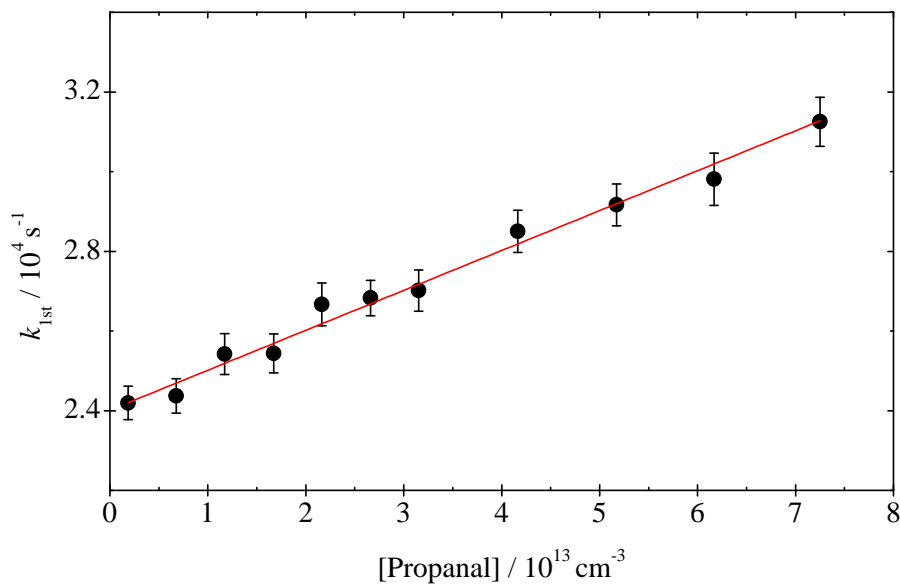


Abb. 3.2: Auftragung des Geschwindigkeitskoeffizienten pseudo-erster Ordnung gegen die Propanal-Konzentration mit $k_{2nd} = 1.0 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ bei $\rho_{ges} = 1.0 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $T = 75 \text{ K}$.

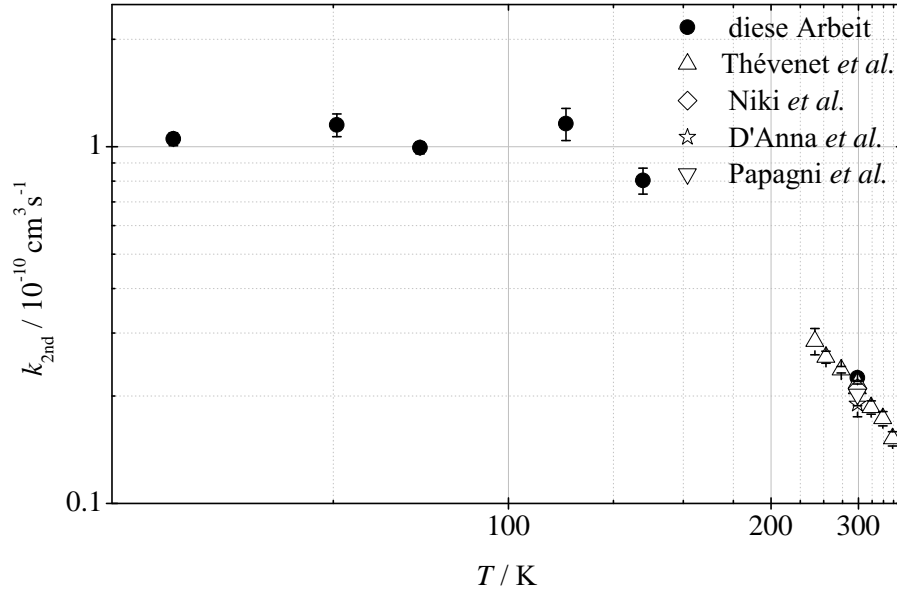


Abb. 3.3: Temperaturabhängigkeit der Reaktion zwischen Propanal und OH [41] zusammen mit ausgewählten experimentellen Vergleichsdaten von Thévenet *et al.* [77], Niki *et al.* [74], D'Anna *et al.* [75] und Papagni *et al.* [76].

Tab. 3.1: Zusammenfassung der Ergebnisse der Reaktion von Propanal mit OH in Abwesenheit von Wasser [41].

Düse	T [K]	ρ [10^{17} cm^{-3}]	k_{2nd} [$10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$]	Anzahl der Messungen
Strömungsrohr	298	3.2	2.25 ± 0.06	5
M211E17	135	1.1	8.03 ± 0.68	7
M27T5	112	0.64	11.6 ± 1.20	5
M351E17	86	1.0	9.93 ± 0.38	11
M408E16	75	1.0	11.5 ± 0.84	10
M508E16	61	0.62	10.5 ± 0.44	13

ausschließlich auf Dipol-Dipol-Wechselwirkungen beruht, kann jedoch den Temperaturverlauf des Geschwindigkeitskoeffizienten für die Reaktion von Propanal und OH in keinem Fall wiedergeben [81,82]. Die experimentellen Werte zeigen eine sehr viel stärkere Temperaturabhängigkeit als mit Einfangmodellen berechnet. Der Einfangprozess kann daher nicht geschwindigkeitsbestimmend sein.

Um zu einem besseren Verständnis der beobachteten Temperaturabhängigkeit zu gelangen, wurden quantenmechanische Rechnungen an diesem System in unserer Arbeitsgruppe durchgeführt und dabei sowohl die Abstraktion des aldehydischen als auch der Methyl-Wasserstoffe berücksichtigt. Die geometrischen Strukturen wurden mit Hilfe des Gaussian 03 Softwarepaketes [83] auf MP2-Niveau mit einem cc-pvdz Basissatz berechnet und mit dem cc-vtz-Basissatz optimiert. Hierbei traten nur leichte Unterschiede in der Geometrie auf. Die Energien der erhaltenen Strukturen wurden anschließend über die CCSD(T)/cc-pvdz Methode mit Korrektur der Nullpunktenergie berechnet. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Abbildung 3.4 für die Reaktion in Abwesenheit von Wasser sowie in Abbildung 3.7 in Gegenwart von Wasser gezeigt. Die Kombination der experimentell beobachteten, stark negativen Temperaturabhängigkeit und der quantenmechanischen Untersuchungen des Systems zeigt, dass die Reaktion über die Bildung eines präreaktiven, über H-Brücken gebundenen Komplexes verläuft, der entscheidenden Einfluss auf die Kinetik der ablaufenden Prozesse ausübt.

Die Abstraktion des aldehydischen H-Atoms verläuft über einen 19.4 kJ mol^{-1} gebundenen Komplex im Eingangskanal der Reaktion, bei dem das Hydroxylradikal über eine Wasserstoffbrücke an den Carbonyl-Sauerstoff gebunden ist. Die Produktbildung erfolgt über einen 5-gliedrigen zyklischen Übergangszustand, der 3.9 kJ mol^{-1} unterhalb der Energie der isolierten Edukte liegt. Das Potential besitzt eine so genannte „Riff“-Struktur ohne effektive Energiebarriere und kann daher eine negative Temperaturabhängigkeit aufweisen (siehe Abbildung 3.4). Die H-Abstraktion an der Methylgruppe verläuft ebenfalls über einen Komplex, der allerdings mit 23.2 kJ mol^{-1} eine etwas höhere Bindungsenergie aufweist. Eine Barriere, deren Energie 13.3 kJ mol^{-1} oberhalb der Eduktenergie liegt, trennt diesen Komplex von der Produktregion. Es ist daher zu erwarten, dass sich die Abstraktion an der Methyl-Position deutlich langsamer als die entsprechende Reaktion an

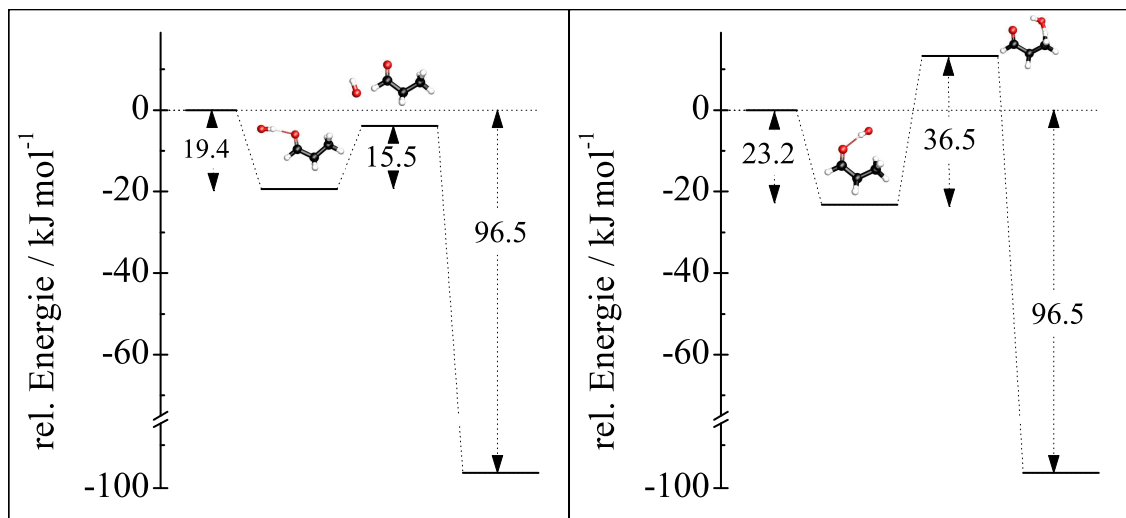


Abb. 3.4: Energieprofil für die Reaktion von Propanal mit OH [41]: Abstraktion des aldehydischen und eines Methyl-Wasserstoffatoms aus CCSD(T)/cc-pvdz single-point Rechnungen.

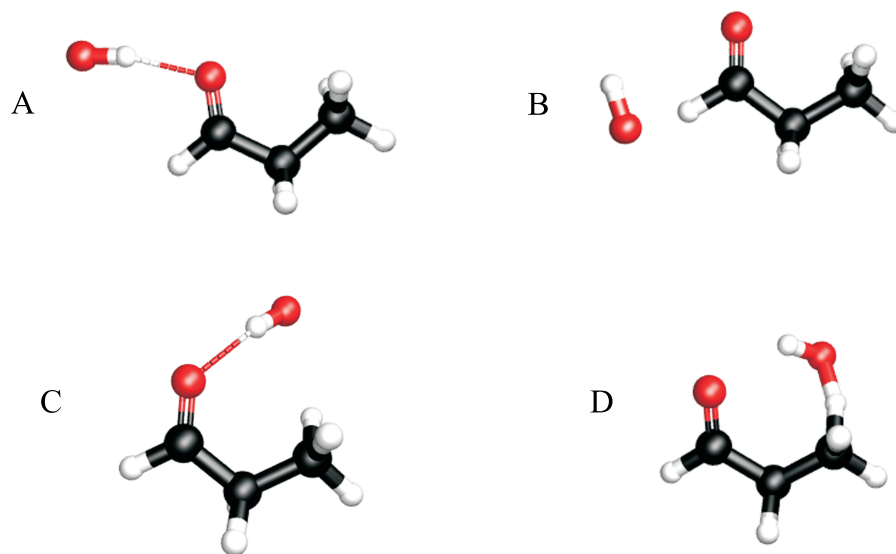
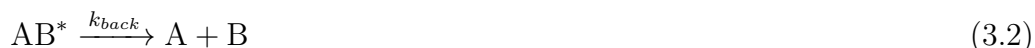


Abb. 3.5: Optimierte Strukturen der Reaktion von Propanal mit OH auf MP2/cc-pvdz-Niveau [41]: **A** präreaktiver Komplex: Abstraktion- H_{Aldehyd} , **B** Übergangszustand: Abstraktion- H_{Aldehyd} , **C** präreaktiver Komplex: Abstraktion- H_{Methyl} , **D** Übergangszustand: Abstraktion- H_{Methyl} .

der Aldehyd-Position vollzieht. Auf Grund der positiven Energiebarriere ist mit einem klassischen Arrheniusverhalten zu rechnen, also einer Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit hin zu geringerer Temperatur. Unsere Ergebnisse zum Ort der H-Abstraktion stehen im Einklang mit bestehenden Untersuchungen [78, 79]. Ausgehend von diesen Erläuterungen lässt sich für die Reaktion in Aldehyd-Position konstatieren, dass der Komplex durch einen lockeren Übergangszustand von den isolierten Edukten und durch einen rigiden Übergangszustand von den Produkten getrennt ist. Qualitativ analoges Verhalten weist auch die entsprechende Reaktion des Acetaldehyds auf [36, 84, 85].

Wie von Troe ausführlich dargestellt, konkurrieren ausgehend von dem primär gebildeten Intermediat zwei verschiedene Reaktionskanäle: die Dissoziation unter Rückbildung der Eduktfragmente und die Dissoziation unter Bildung der Produkte [1].



Der Geschwindigkeitskoeffizient der Produktbildung ergibt sich nach diesem Reaktionsschema zu:

$$\frac{d[C]}{dt} = k_{ges}[A][B] \quad (3.4)$$

$$= k_{ass} \cdot \left(\frac{k_{forw}}{k_{back} + k_{forw}} \right) [A][B] \quad (3.5)$$

Wie Gleichung 3.5 verdeutlicht, entspricht die maximale Geschwindigkeit für die Produktbildung der Assoziationsgeschwindigkeit für die Komplexbildung. Der Ausdruck in Klammern bemisst den Anteil an Produkten, der sich aus dem Addukt bildet. Im druckunabhängigen Hochdruckgrenzwert geht der zweite Ausdruck wegen der schnellen Stoßstabilisierung des Intermediates gegen eins, die Reaktion wird als einfanglimitiert bezeichnet. Dagegen besteht im ebenfalls druckunabhängigen Niederdruckgrenzfall eine echte Konkurrenz zwischen k_{back} und k_{forw} . Diese komplexe Situation soll im Folgenden näher erläutert werden.

Da Gleichung 3.1 über mikroskopische Reversibilität mit Gleichung 3.2 verbunden ist, sind die Geschwindigkeitskoeffizienten aller Teilprozesse über unimolekulare Theorien zugänglich. Die allgemeine Form für den spezifischen Geschwindigkeitskoeffizienten lautet:

$$k(E, J) = \frac{W(E, J)}{h\rho(E, J)} \quad (3.6)$$

$W(E, J)$ bezeichnet hierbei die Anzahl der offenen Kanäle bzw. der Zustände des aktivierten Komplexes unterhalb der Energie E und mit dem Drehimpuls J . Weiterhin benennt $\rho(E, J)$ die Zustandsdichte der Ausgangsspezies und h das Plancksche Wirkungsquantum.

Bedingt durch die unterschiedlichen Eigenschaften der Übergangszustände der Produktbildung (rigide) und der Dissoziation zurück zu den Edukten (locker) folgt für die spezifischen Geschwindigkeitskoeffizienten des Addukts eine unterschiedliche Energie- und Drehimpulsabhängigkeit, die sich in der Temperaturabhängigkeit der Reaktion widerspiegelt. Ein sehr anschauliches, qualitatives Verständnis dieses Sachverhalts folgt durch Kombination von Gleichung 3.6 mit der Definition des Geschwindigkeitskoeffizienten für die Produktbildung aus Gleichung 3.5.

$$k_{ges}(E, J) = k_{ass} \frac{W_{forw}(E, J)}{W_{back}(E, J) + W_{forw}(E, J)} \quad (3.7)$$

Im Falle des lockeren Übergangszustandes ist die Zahl der Zustände (bzw. offenen Kanäle) bereits bei geringer Energie sehr hoch und damit auch der spezifische Geschwindigkeitskoeffizient des Prozesses. Der Geschwindigkeitskoeffizient nimmt mit ansteigender Energie aber nur schwach zu, besitzt also eine geringe Energieabhängigkeit. Dagegen ist die Zustandsdichte des rigiden Zustands bei geringen Energien marginal, genau wie sein spezifischer Geschwindigkeitskoeffizient. Der Anstieg des Geschwindigkeitskoeffizienten erfolgt jedoch über einen weiteren Energiebereich als für den lockeren Übergangszustand. Abhängig von den Barrierenhöhen relativ zur Energie des präreaktiven Komplexes können k_{back} und k_{forw} gleiche Werte annehmen. An einem charakteristischen Punkt niedriger Energie erfolgt ein Wechsel von dominierender Produktbildung zu dominierender Rückreaktion, respektive bei

hohen Energien *vice versa*. Dieser energieabhängige Vorgang wird als „vibrational-channel-switching“ bezeichnet.

Die Rotation zweier Fragmente um einen gemeinsamen Schwerpunkt führt zu einem zusätzlichen Beitrag zum Potential, der zu einem Kanalwechsel führen kann und „rotational-channel-switching“ genannt wird. Der Beitrag zum effektiven Potential ist zum einen abhängig vom Trägheitsmoment, das für den rigiden Komplex wegen der geringeren Bindungslänge kleiner ist, zum anderen vom Drehimpuls, da sich die Drehimpulsabhängigkeit für lockere und rigide Übergangszustände unterscheidet.

Grundsätzlich lässt sich für die Temperaturabhängigkeit der Reaktionen eines präreaktiven Komplexes festhalten, dass, wenn die rigide Barriere unterhalb der Energie der Edukte liegt, die Produktbildung mit abnehmender Energie im Vergleich zur Dissoziation zu den Edukten an Bedeutung gewinnt. Es dominiert in diesem Fall die Vorwärtsreaktion. Im Gegensatz dazu führt die hohe Zustandsdichte des lockeren Übergangszustandes bei hoher Energie zu einer schnellen Rückreaktion unter Bildung der Edukte. Sehr umfangreiche Darstellungen dieser Zusammenhänge zeigen die Publikationen von Troe [1] sowie von Hansmann [47].

In der obigen Anmerkung zur Druckunabhängigkeit wurde verdeutlicht, dass sowohl Niederdruck- als auch Hochdruck-Geschwindigkeitskoeffizienten keine Dependenz vom Druck zeigen, anders als im Fall-Off-Bereich. Raumtemperaturmessungen von Thévenet *et al.* weisen keine Druckabhängigkeit der Reaktion bis mindestens 200 mbar auf. Die stark negative Temperaturabhängigkeit, die in dieser Arbeit beobachtet wird, belegt, dass sich die Reaktion im Niederdruckbereich befindet. Für Acetaldehyd geht gleiches aus SACM-Rechnungen unserer Arbeitsgruppe hervor, bei denen die Lebensdauer des Intermediates auf einige Picosekunden bestimmt wurde [36, 37]. Die Abstraktion des Aldehyd-H dominiert jeweils andere mögliche Reaktionskanäle.

Ein Vergleich der aus quantenmechanischen Rechnungen erhaltenen Strukturen zeigt nur geringe Unterschiede der Bindungslängen und Konformationen von Acetaldehyd und Propionaldehyd [41]. Der präreaktive Komplex für die Abstraktion des aldehydischen H-Atoms von Propanal ist jedoch 1.9 kJ mol^{-1} stärker gebunden

als das vergleichbare Addukt des Acetaldehyds. Dagegen liegt seine Barriere, relativ zur Energie der Edukte, höher (-3.9 kJ mol^{-1} zu -9.9 kJ mol^{-1}).

Die Reaktion des Hydroxylradikals mit Propanal ist im Vergleich zur Reaktion mit Acetaldehyd deutlich schneller und zeigt eine stärkere Temperaturabhängigkeit, bis die Reaktion bei etwa 100 K in eine Sättigung übergeht. Der höhere Geschwindigkeitskoeffizient für das Propanal erklärt sich durch die veränderten physikochemischen Eigenschaften und eine damit verbundene schnellere Assoziation nach Gleichung 3.1. Zudem ist auf Grund der Größe des Systems und der damit verbundenen schnelleren Energieumverteilung, sowie der höheren Stabilität des präreaktiven Komplexes, die Rückreaktion verlangsamt. Die erhöhte Stabilität des Addukts erklärt gleichzeitig die stärkere negative Temperaturabhängigkeit. Die Sättigung des Geschwindigkeitskoeffizienten ist durch die höhere Energiebarriere des Produktkanals beim Propionaldehyd begründet. Hin zu geringeren thermischen Energien nimmt die Stabilisierung der präreaktiven Komplexe zu. Allerdings verringert sich gleichzeitig die Anzahl der offenen Kanäle für die Vorwärtsreaktion und führt insgesamt zu einer Temperaturunabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten [41].

Durch das weitgehende Verständnis der Reaktion von Propanal und OH ohne Anwesenheit von Wasser sind die Grundlagen für eine Analyse der Reaktion in Gegenwart von Wasser geschaffen.

3.1.2 Die Reaktion von Propanal mit OH in Gegenwart von Wasser

Die Reaktion des Propanals mit OH wurde, wie bereits erwähnt, in Gegenwart von 3% Wasser in der Gasmischung untersucht. Abbildung 3.6 zeigt den Temperaturverlauf des Geschwindigkeitskoeffizienten. Eine Auflistung der Ergebnisse erfolgt in Tabelle 3.2. Die Reaktionen in An- und Abwesenheit von Wasser zeigen einen sehr ähnlichen Signalverlauf. H_2O hat nur einen geringen Effekt auf den Geschwindigkeitskoeffizienten. Bei 86 K erreicht die Beschleunigung einen Maximalwert, der etwa dem 1.5-fachen der Reaktionsgeschwindigkeit ohne Beteiligung von Wasser entspricht und zu niedrigeren Temperaturen wieder abnimmt.

Ein Vergleich der wasserhaltigen Acet- und Propionaldehyd-Komplexe zeigt relativ ähnliche Strukturen der Intermediate. Zwei verschiedene Propanal-Wasser-Komplexe wurden berechnet, bei denen das Wassermolekül an der Seite angelagert bzw. an der Oberseite brückenförmig mit dem Carbonyl-Sauerstoff und einem Methyl-Wasserstoff verbunden ist (siehe Abbildung 3.8). Der seitlich gebundene Komplex führt zur Bildung des präreaktiven Komplexes der H-Abstraktion in Aldehyd-Position. Er wird durch drei Wasserstoffbrücken zwischen dem H₂O-Molekül und Carbonyl-Sauerstoff, dem H₂O-Molekül und OH-Radikal sowie dem OH-Radikal und dem aldehydischen H-Atom gebildet. So entsteht eine 7-gliedrige Ringstruktur mit einer Stabilisierung von 39.7 kJ mol⁻¹ gegenüber dem isolierten OH-Radikal und dem seitlich gebundenen, wasserhaltigen Komplex. Der Übergangszustand der Reaktion liegt 17.5 kJ mol⁻¹ oberhalb dieses Addukts (siehe Abbildung 3.7). Diese Situation unterscheidet sich stark von der Reaktion des Acetaldehyds, wo der präreaktive Komplex nur 27.0 kJ mol⁻¹ unterhalb des reinen Aldehyd-Wasser-Komplexes liegt. Die Barrierenhöhe für die Produktbildung beträgt in diesen Fall 0.6 kJ mol⁻¹ und ist damit fast vollständig verschwunden. Sehr interessant erscheint eine Betrachtung der energetischen Differenz zwischen den Übergangszuständen für die H-Abstraktion in Aldehyd-Position und den freien Edukten für beide Reaktionssysteme in Anwesenheit von Wasser: sie beträgt lediglich 0.3 kJ mol⁻¹.

Der zweite, an der Oberseite gebundene Wasser-Propanal-Komplex führt zur Reaktion an der Methyl-Gruppe. Der präreaktive Komplex ist ebenfalls über drei Wasserstoffbrücken, zwischen dem H₂O-Molekül und Carbonyl-Sauerstoff, dem H₂O-Molekül und OH-Radikal sowie dem OH-Radikal und dem Methyl H-Atom, zu einem 9-gliedrigen Ring gebunden und um 36.3 kJ mol⁻¹ stabiler als der Aldehyd-Wasser-Komplex mit isoliertem OH-Radikal (siehe Abbildungen 3.7 und 3.8). Der Reaktionspfad führt über eine 37.3 kJ mol⁻¹ hohe Barriere und liegt damit unterhalb der Edukte. In Abwesenheit von H₂O war dieser Reaktionskanal auf Grund der hohen Schwellenenergie nicht zugänglich.

Es ist davon auszugehen, dass nur ein bestimmter Anteil an Aldehyd-Molekülen in der Expansion komplexiert mit Wasser vorliegt. Außerdem stellt sich im Allgemeinen eine Clustergrößenverteilung ein. Dies wirft die Frage auf, inwiefern die Annahme, dass 1:1 Propanal-Wassercluster der Grund für den beobachteten Effekt sind,

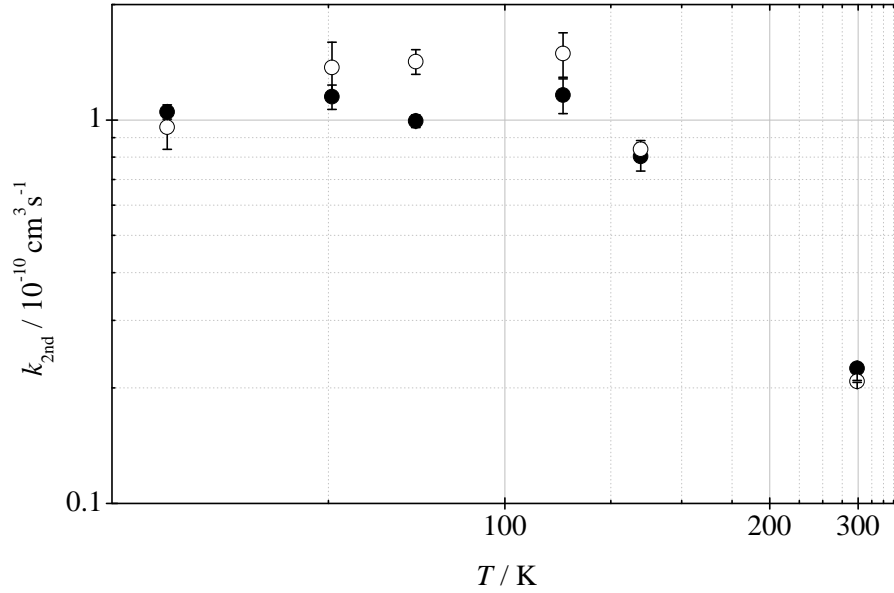


Abb. 3.6: Vergleich der Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten für die Reaktion zwischen Propanal und OH in Abwesenheit (●) und in Gegenwart von Wasser (○) [41].

Tab. 3.2: Zusammenfassung der Ergebnisse der Reaktion von Propanal mit OH in Gegenwart von Wasser [41].

Düse	T [K]	ρ [10^{17} cm^{-3}]	k_{2nd} [$10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$]	Anzahl der Messungen
Strömungsrohr	298	3.2	2.08 ± 0.01	4
M211E17	135	1.1	8.39 ± 0.45	4
M27T5	112	0.64	14.9 ± 1.98	4
M351E17	86	1.0	14.2 ± 1.04	7
M408E16	75	1.0	13.7 ± 2.25	13
M508E16	61	0.62	9.57 ± 1.18	6

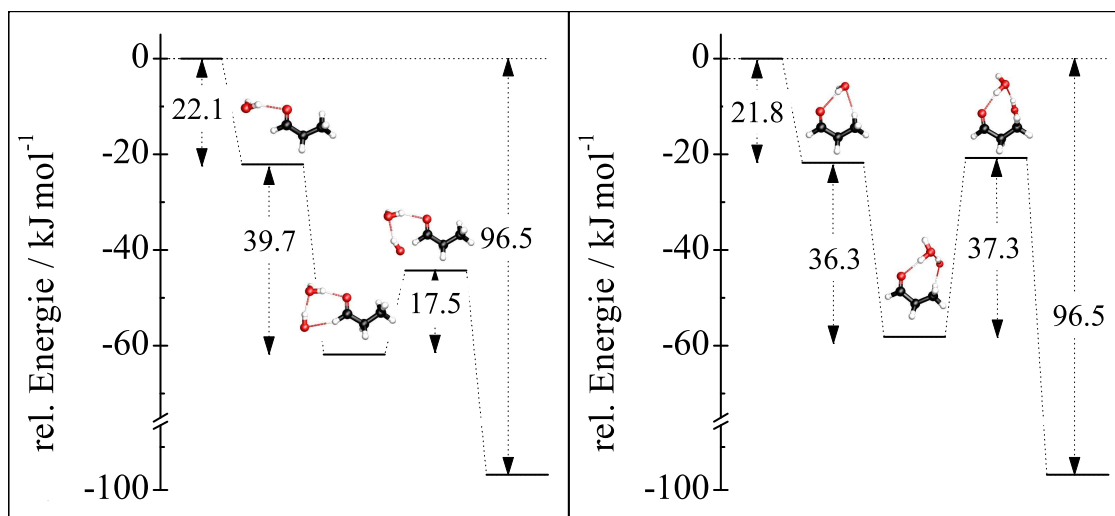


Abb. 3.7: Energieprofil für die Reaktion von Propanal mit OH in Gegenwart von Wasser [41]: Abstraktion des aldehydischen und eines Methyl-Wasserstoffatoms aus CCSD(T)/cc-pvdz single-point Rechnungen.

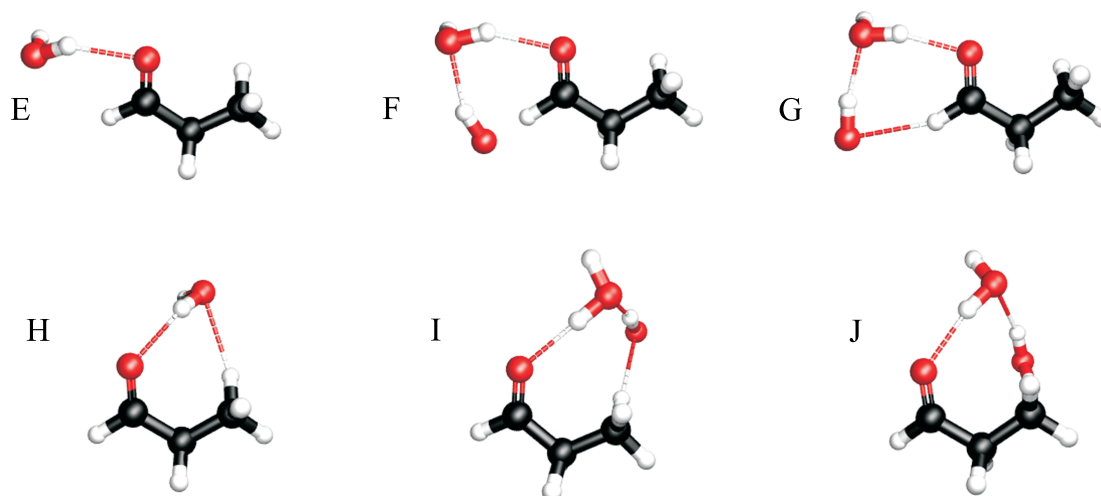


Abb. 3.8: Optimierte Strukturen der Reaktion von Propanal mit OH in Gegenwart von Wasser auf MP2/cc-pvdz-Niveau [41]: **E** Propanal-Wasser Komplex: Abstraktion-H_{Aldehyd}, **F** präreaktiver Komplex: Abstraktion-H_{Aldehyd}, **G** Übergangszustand: Abstraktion-H_{Aldehyd}, **H** Propanal-Wasser Komplex: Abstraktion-H_{Methyl}, **I** präreaktiver Komplex: Abstraktion-H_{Methyl}, **J** Übergangszustand: Abstraktion-H_{Methyl}.

berechtigt ist. Zunächst einmal erschließt sich aus der geringen Wasserkonzentration von anteilig 3% in der Expansion, dass der beobachtete Effekt auf einzelnen Wassermolekülen beruht. Zudem können die Auftragungen der Reaktandkonzentration gegen den Geschwindigkeitskoeffizienten pseudo-erster Ordnung k_{1st} herangezogen werden (siehe Abbildung 3.2), die als Maß für die Qualität der Messungen dienen. Eine Verringerung der Monomerkonzentration des Reaktanden, herbeigeführt durch die Bildung von größeren Clustern, resultiert in einer Krümmung dieser Auftragung, da große Cluster eine geringere Reaktivität aufweisen. Die Auswertung im Bereich linearer Abhängigkeit zwischen k_{1st} und der Reaktandkonzentration schließt den Einfluss großer Aggregate folglich aus [36]. Wie diese Arbeit von Vöhringer-Martinez *et al.* ebenso zeigt, ist der beobachtete Geschwindigkeitskoeffizient als Summe der Geschwindigkeitskoeffizienten für die geclusterte und die ungeclusterte Reaktion zu verstehen.

$$k(T) = f_0 \cdot k_0 + f_{aggr} \cdot k_{aggr} \quad (3.8)$$

Hierbei entsprechen f_0 und f_{aggr} den Anteilen der wasserfreien bzw. -haltigen Komplexe in der Gasmischung und k_0 und k_{aggr} den zugehörigen Geschwindigkeitskoeffizienten. Die beobachteten Effekte können daher entweder auf einer Änderung des Geschwindigkeitskoeffizienten, den Anteil an wasserhaltigen Clustern oder beidem in Kombination zurückgeführt werden.

Der Einfluss des Wassers auf die Reaktion von Propanal mit OH beruht folglich auf der Absenkung der Energien der präreaktiven Komplexe sowie der zugehörigen Barrieren relativ zu den Edukten. Dies beschleunigt zum einen die H-Abstraktion in Aldehyd-Position, zum anderen öffnet sich der Reaktionskanal der Abstraktion des Methyl-H, der in Abwesenheit von Wasser oberhalb der Edukte liegt und damit keinen Einfluss auf Tieftemperaturmessungen besitzt. Während die Beschleunigung bei der Reaktion des Acetaldehyds sehr ausgeprägt ist und bei tiefen Temperaturen eine Verdreifachung des Geschwindigkeitskoeffizienten zeigt, führt der Effekt beim Propionaldehyd maximal zu einer Geschwindigkeitssteigerung um 50% und nimmt sogar zu tiefen Temperaturen hin wieder ab. Wie Vöhringer-Martinez *et al.* zeigen konnten, hängt die Temperaturabhängigkeit der Beschleunigung vom Anteil f_{aggr} ab [36]. Da in den Propanal- und Acetaldehydmessungen vergleichbare Re-

aktandkonzentrationen verwendet wurden, kann eine ebenfalls vergleichbare Konzentration der wasserhaltigen Komplexe angenommen werden, die gleiche Aggregationsgeschwindigkeit vorausgesetzt. Im thermischen Gleichgewicht sollte wegen der größeren Stabilität der wasserhaltigen Komplexe des Propanals, ihr Anteil im Vergleich zur Acetaldehyd-Reaktion sogar höher sein. Die unterschiedlich starke Beschleunigung der beiden Reaktionen in Gegenwart von Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur lässt sich folglich nicht über den Clustergrad erklären.

Das unterschiedliche Verhalten von Propanal und Acetaldehyd liegt in dem jeweiligen Verzweungsverhältnis der Reaktionen der präreaktiven Komplexe begründet (vgl. Gleichung 3.5). Der Vergleich der Potentialtopftiefen für die wasserhaltigen präreaktiven Komplexe der zwei Reaktionen zeigt deutliche Unterschiede und ist für Propanal sowohl in Bezug auf den Übergangszustand zur Produktbildung (17.5 kJ mol^{-1} vs. 0.6 kJ mol^{-1}) sowie in Bezug auf die freien Edukte (61.8 kJ mol^{-1} vs. 44.6 kJ mol^{-1}) erheblich größer als für Acetaldehyd. Die Barrierenhöhe relativ zu den Edukten nimmt allerdings einen sehr ähnlichen Wert an und weist nur eine Differenz von 0.3 kJ mol^{-1} auf. Die große Topftiefe bei der Propanalreaktion vermindert den Einfluss des Reaktionskanals der Produktbildung bei tiefen Temperaturen, obwohl die Barrierenhöhe im Vergleich zur Energie der Edukte abnimmt. Die Reaktion erfolgt mit nahezu der gleichen Geschwindigkeit wie in Abwesenheit von Wasser [41].

Es konnte hier der Einfluss von H-Brücken-gebundenen Addukten auf die Kinetik der Reaktion von Propanal mit OH verdeutlicht werden, der zu einer Absenkung der Energiebarriere für die Produktbildung unterhalb die Energie der Edukte führt. Diese Komplexierung äußert sich in einer stark negativen Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten, die nicht von vornherein für die Reaktion zwischen Radikalen und stabilen Molekülen erwartet wird. Die Anwesenheit von Wasser in der Reaktionsmischung bewirkt eine leichte Beschleunigung der Reaktion, die sich auf eine Verringerung der Energiebarriere zwischen dem Intermediat und der Produktregion zurückführen lässt. Ein Vergleich zum Reaktionsverhalten des Acetaldehyds zeigt deutliche Unterschiede. Die Gegenwart von Wasser senkt für Propionaldehyd die Energiebarriere um 40.4 kJ mol^{-1} , für Acetaldehyd hingegen nur um 34.1 kJ mol^{-1} . Auf Grund der erheblich höheren Komplexstabilität des

Propanals ist der beobachtete Effekt auf den Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion jedoch deutlich geringer. Die Ergebnisse zeigen, dass bereits kleine Änderungen des Systems, hier in Form einer Kettenverlängerung, offensichtliche Änderungen im Verhalten verursachen können.

3.2 Die Reaktion von Stickstoffmonoxid mit OH-Radikalen

Auf Grund ihrer Bedeutung für den Ozonkreislauf in der Atmosphäre erweckt die Reaktion von Stickstoffmonoxid mit OH-Radikalen seit langem Interesse. Den katalytischen Effekt von NO und NO₂ auf die Zerstörung von stratosphärischem Ozon, der Ozonschicht der Erde, postulierte Crutzen bereits 1970 [86]. Drei Jahre später erkannte er den Einfluss der NO_x-Spezies auf die Ozonbildung in der Troposphäre, die mit der Entstehung von photochemischem Smog verbunden ist [87]. Den Eintrag von Stickoxiden in die Atmosphäre dominieren anthropogene Quellen, wie die Verbrennung fossiler Energieträger, bei der NO als Nebenprodukt entsteht und die mikrobielle Freisetzung aus Böden, die mit der Verwendung stickstoffhaltiger Dünger einhergeht.

Wie bereits der vorangegangene Abschnitt 3.1 verdeutlicht, können Cluster als wesentliche Intermediate in der Atmosphärenchemie auftreten. Kürzlich konnte für die Reaktion von NO⁺ mit Wasser gezeigt werden, dass die Reaktivität sensitiv von der Geometrie des intermediären Trihydratclusters abhängt [88,89]. Diese Reaktion trägt zur Bildung von HONO in der Ionosphäre bei.

Theoretische und experimentelle Studien untersuchten den heteromolekularen Komplex von NO mit H₂O [90–93]. Die Stabilisierung des energetisch niedrigsten Addukts beträgt 5.5 kJ mol⁻¹ gegenüber den freien Molekülen. Hierbei fungiert das Wasser als H-Donor und bindet an den Stickstoff des NO. Der H...N-Bindungsabstand misst 2.66 Å und ist damit sehr lang für eine Wasserstoffbrücke. Wegen der schwachen Bindung existieren diese Aggregate nicht bei Raumtemperatur. Bei tiefen Temperaturen ändert sich dies jedoch und wirft die Frage auf,

inwieweit die schwache Anbindung des Wassers die Reaktivität des NO zumindest subtil beeinflusst.

Wegen der deutlich höheren Bindungsenergie existieren OH-H₂O-Komplexe in einer wesentlich höheren Gleichgewichtskonzentration als die analogen NO-Komplexe. Außerdem sollte mit der Komplexierung eine stärkere Veränderung der chemischen Eigenschaften einhergehen. Matrix-Isolationsstudien identifizierten verschiedene Clusterstrukturen, die auch theoretisch untersucht wurden [94–96]. Die stabilste Geometrie bildet ein H-Brücken-gebundener Komplex mit einem H···O-Abstand von 1.94 Å, in dem das Radikal als Protonendonator und das H₂O-Molekül als Akzeptor wirkt. Die Bindungsenergie des Addukts beträgt 23.8 kJ mol⁻¹ und ist von vergleichbarer Größenordnung wie beim Wasser-Dimer [97]. Untersuchungen von größeren OH-(H₂O)_n-Clustern ($n = 2, 3$) zeigen ähnlich den reinen Wasser-Clustern ringförmige Strukturen, in denen jedes Molekül sowohl als Donor als auch als Akzeptor fungiert [98, 99].

Zur Untersuchung des Einflusses von Wasser auf die Reaktion von NO mit OH führten wir, analog zu dem im vorangegangenen Abschnitt 3.1 beschriebenen Verfahren, Messungen in Gegenwart von 3% Wasser in der Reaktionsmischung durch. Die Reaktion in Abwesenheit von Wasser dient als Referenz. Die Bestimmung von Geschwindigkeitskoeffizienten für Radikal-Rekombinationen gestaltet sich im Allgemeinen schwierig, da beide Radikale *in situ* erzeugt werden und zumindest die Konzentration einer der beiden Spezies exakt bekannt sein muss [21]. Wegen der „Stabilität“ des NO-Radikals bildet diese Reaktion eine Ausnahme. Allerdings ist die Reaktion von NO mit OH im Vergleich zu anderen Reaktionen, die mit der CRESU-Methode untersucht wurden, deutlich langsamer. Dies lässt sich durch die Verwendung eines deutlich höheren NO-Anteils im Reaktionsgemisch kompensieren. Eine Veränderung der Expansionsbedingungen durch die Verwendung der hohen NO-Konzentration in der Gasmischung tritt nicht auf, da NO und das verwendete Trägergas N₂ eine vergleichbare Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität besitzen (siehe Abschnitt 2.3).

3.2.1 Die Reaktion von NO mit OH in Abwesenheit von Wasser

Abbildung 3.9 zeigt exemplarisch den zeitlichen Verlauf der Fluoreszenz der OH-Radikale, die zur Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten pseudo-erster Ordnung dienen. Eine typische Auftragung zur Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten zweiter Ordnung ist in Abbildung 3.10 angeführt. Im Gegensatz zu den anderen in dieser Arbeit untersuchten Substanzen neigt NO auch bei den tiefsten gemessenen Temperaturen nur zu einer geringen Bildung von Clustern. Allerdings erfolgen die Messungen auf Grund der vergleichsweise geringen Reaktionsgeschwindigkeit mit deutlich höherem Reaktandanteil in der Gasmischung. Das einsetzende Clustern kann bei tiefsten Temperaturen zu einer Verringerung der effektiven Reaktandkonzentration in der Expansion führen. Daraus resultiert eine systematische Abweichung der Messergebnisse hin zu geringeren Werten. Die Geschwindigkeitskoeffizienten zweiter Ordnung wurden unter der Annahme, dass sich das System im Niederdruckbereich befindet, auf die Gasdichte normiert, um die trimolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten zu bestimmen.

Eine Arrhenius-Auftragung stellt in Abbildung 3.11 die Temperaturabhängigkeit des experimentell bestimmten Geschwindigkeitskoeffizienten im Niederdruckbereich zwischen 61 bis 298 K im Vergleich mit ausgewählten Daten anderer Arbeitsgruppen dar. Tabelle 3.3 führt die vollständigen Ergebnisse mit den zugehörigen Messbedingungen auf. Mit abnehmender Temperatur zeigt die Reaktion einen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit, die sich unterhalb von 100 K an einen konstanten Wert annähert. Die Messergebnisse stimmen sehr gut mit den bestehenden Daten des Geschwindigkeitskoeffizienten im Niederdruckbereich der Reaktion überein [21, 100]. Sharkey *et al.* betonen allerdings, dass in dem in dieser Arbeit verwendeten Druckbereich keine exakte Proportionalität zwischen Gasdichte und dem Geschwindigkeitskoeffizienten besteht. Die Annahme, dass die Reaktion sich im Bereich dritter Ordnung befindet, führt Abschätzungen zufolge aber nur zu einem geringen Fehler von 5 – 14 % [21]. Für 61 K zeigen die Ergebnisse dieser Arbeit allerdings einen deutlich geringeren Wert des Geschwindigkeitskoeffizienten als die Extrapolation

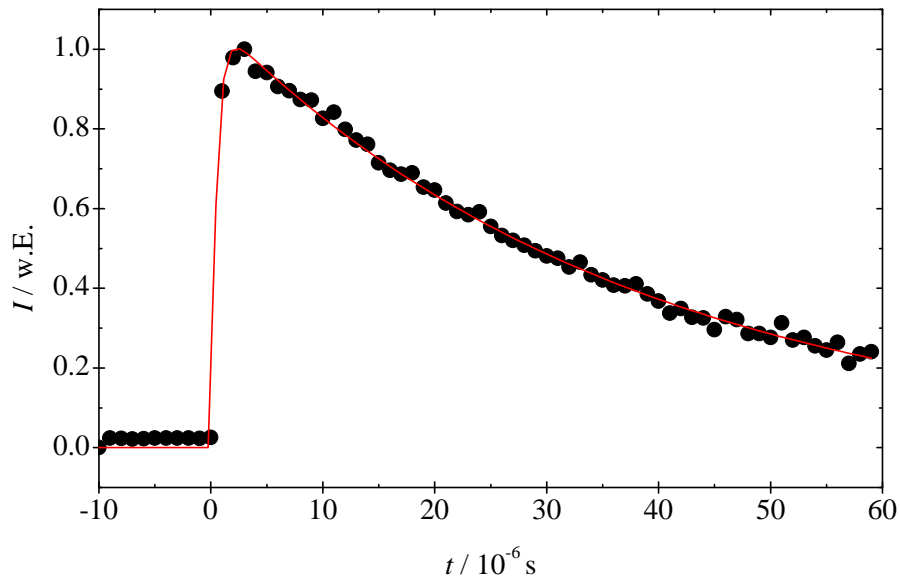


Abb. 3.9: Zeitabhängiges Fluoreszenzsignal von OH bei der Reaktion mit Stickstoffmonoxid: $\rho_{ges} = 1.0 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $T = 87 \text{ K}$, $\rho_{NO} = 1.3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

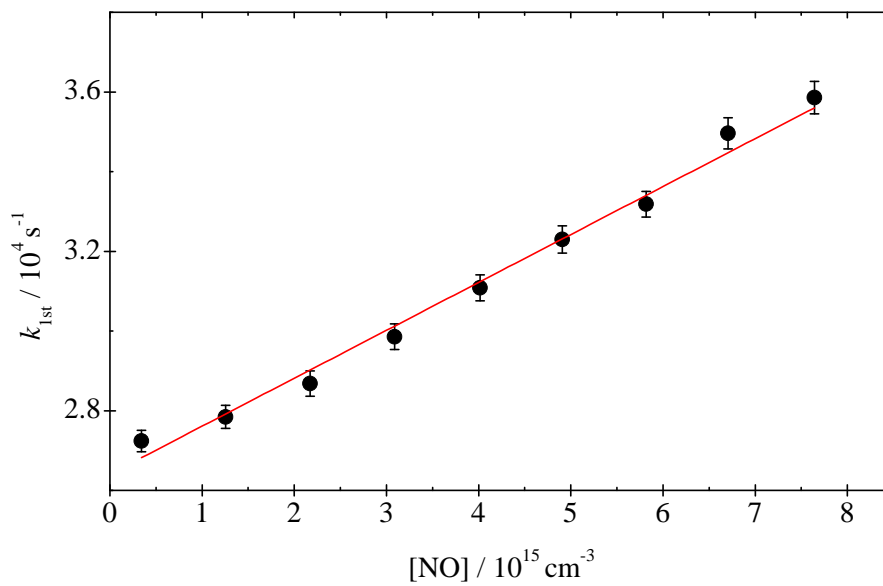


Abb. 3.10: Auftragung des Geschwindigkeitskoeffizienten pseudo-erster Ordnung gegen die Stickstoffmonoxid-Konzentration mit $k_{2nd} = 1.2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ bei $\rho_{ges} = 1.0 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $T = 87 \text{ K}$.

von Sharkey *et al.* [21] angedeutet, der vermutlich auf einer Verarmung der Gasphase an Reaktand-Monomeren beruht.

Nguyen *et al.* untersuchten mit *ab initio* Methoden die energetisch niedrigste Singulett-Potentialfläche des HNO₂ Systems [101]. Nach ihren Ergebnissen bestehen für die Reaktion von NO mit OH nur zwei exotherme Reaktionskanäle: Zum einen die Bildung von HNO₂, die allerdings über eine Barriere verläuft und daher nicht zum Reaktionsgeschehen beiträgt, zum anderen die Radikalrekombination ohne Energiebarriere, die zur Bildung von HONO führt und damit den einzig effektiven Reaktionskanal unter den Messbedingungen dieser Arbeit darstellt. Die negative Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten wird oft rein qualitativ erklärt: Mit abnehmender Temperatur nimmt die Überschussenergie im primären Addukt ab und es kann leichter durch Stoßdesaktivierung in thermisch stabile Produkte überführt werden. Auch die thermische Besetzung der Spin-Orbit-Zustände der Radikale kann zu einem Beitrag zur Temperaturabhängigkeit der Reaktion führen. An dieser Stelle soll keine nähere Betrachtung hierzu erfolgen. Stattdessen sei auf bestehende Literatur verwiesen [46,80]. Der Rekombinationsprozess soll nun näher betrachtet werden. Die Assoziation der beiden Radikale führt zur Bildung eines hoch instabilen, energiereichen Addukts. Innerhalb der Lebensdauer des Assoziats kann der Energietransfer (ET) durch Stöße zur Stabilisierung führen, andernfalls zerfällt es in die Edukte.



Hieraus lässt sich der Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion berechnen.

$$k_{ET} = \frac{k_1 k_2 [M]}{k_{-1} + k_2 [M]} \quad (3.11)$$

Im für unsere Messungen relevanten Niederdruckgrenzfall vereinfacht sich die Gleichung. Es gilt:

$$k_{0,ET} = \frac{k_1 k_2 [M]}{k_{-1}} \quad (3.12)$$

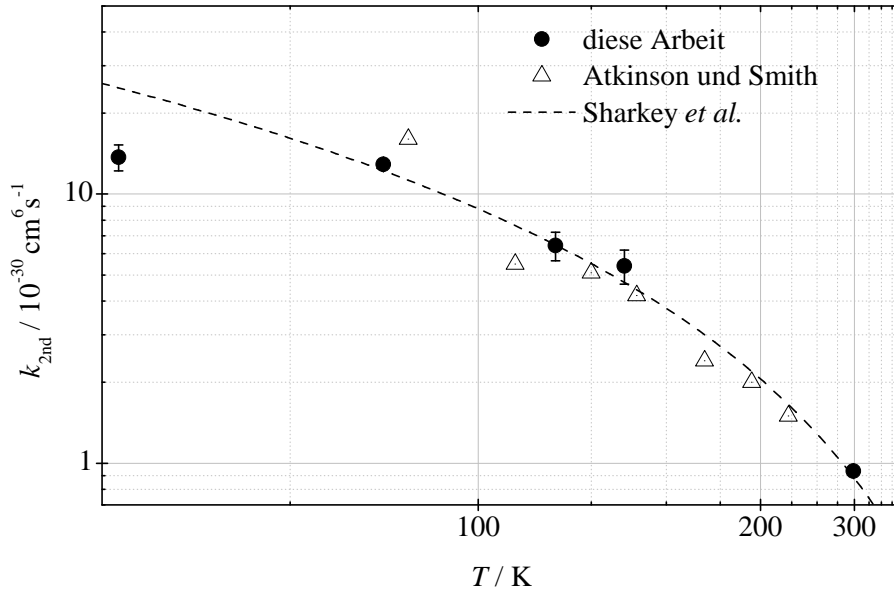
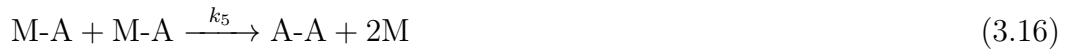
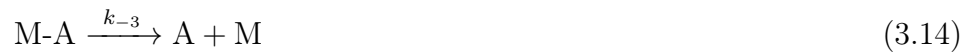


Abb. 3.11: Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten für die Reaktion zwischen NO und OH zusammen mit ausgewählten experimentellen Vergleichsdaten von Sharkey *et al.* [21], Atkinson und Smith [100].

Tab. 3.3: Zusammenfassung der Ergebnisse der Reaktion von NO mit OH in Abwesenheit von Wasser.

Düse	T [K]	ρ [10^{17} cm^{-3}]	k_{2nd} [$10^{-30} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$]	Anzahl der Messungen
Strömungsrohr	298	3.2	0.93 ± 0.02	5
M211E17	135	1.1	5.40 ± 0.78	5
M27T5	116	0.75	6.44 ± 0.78	4
M351E17	87	1.0	12.90 ± 0.33	6
M508E16	61	0.62	13.71 ± 1.52	12

Der Übergang zu tiefen Temperaturen führt auf Grund der abnehmenden Stoßenergien zur Bildung des Addukts mit geringerer Anregungsenergie. Damit vergrößert sich die Lebensdauer des Addukts ($\tau = k_{-1}^{-1}$) und folglich auch der Geschwindigkeitskoeffizient der Produktbildung. Gerade bei der Rekombination von Atomen sowie kleiner Radikale greift diese Erklärung jedoch oftmals zu kurz. Der Chaperon- oder auch Radikal-Komplex-Mechanismus (RK) kann entscheidend zum Wert der Reaktionsgeschwindigkeit beitragen [14, 15, 102, 103]. Gerade im Laufe der letzten Jahre publizierte Messdaten mehrten den Hinweis, dass der RK-Mechanismus auch bei der Rekombination kleiner Radikale große Bedeutung besitzt. Er ist damit entgegen einer lange vertretenen Annahme nicht auf die Addition von Atomen beschränkt [104–106]. Der Grund für die Limitierung auf kleine Systeme besteht in der geringen Zustandsdichte des energiereichen Intermediats (siehe Gleichung 3.9). Sie führt zu einer erhöhten Lebensdauer dieses Addukts und damit einer relativen Verringerung des Beitrages über den ET-Mechanismus. Für den RK-Mechanismus gilt das folgende, vereinfachte Reaktionsschema:



Die freien Reaktanden stehen in einem schnellen Equilibrium mit schwach gebundenen Reaktand-Inertgas Komplexen. Die Stabilisierung der Produkte geschieht aber nicht über Stoßenergie transfer sondern über die Dissoziation der Komplexe. Dabei wird die Bindungsenergie der Radikalrekombination über die Abspaltung des Badgasmoleküls abgeführt. Die Verringerung der Temperatur führt zu einer höheren Stabilität der Komplexe und einer Zunahme ihrer Gleichgewichtskonzentration. Beides führt zu einer wesentlich effizienteren Stabilisierung des Reaktionsprodukts. Wie bereits für den Energietransfermechanismus soll auch hier, aufgrund der Relevanz für die vorgestellten Ergebnisse, nur der Niederdruckfall betrachtet werden.

$$k_{0,RK} = k_4 K_{eq}[M] \quad (3.17)$$

Hierbei beschreibt K_{eq} die Gleichgewichtskonstante an Inertgas-Reaktand-Komplexen, für die Reaktionen 3.13 und 3.14. Stickstoff bildet mit OH-Radikalen Komplexe, die über schwache van-der-Waals-Kräfte gebunden sind [107, 108]. Es liegt daher nahe, dass sie Einfluss auf die Reaktionskinetik ausüben.

Bei der Revision älterer experimenteller Ergebnisse deuten verschiedene subtile Hinweise darauf hin, dass der Radikal-Komplex-Mechanismus zur Rekombination von OH mit NO beiträgt, obwohl er für diese Reaktion bisher nicht in Betracht gezogen wurde. Zabarnik *et al.* fanden beispielsweise eine Veränderung des Geschwindigkeitskoeffizienten im Hochdruckbereich bei der Verwendung unterschiedlicher Badgase [109]. Der Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion liegt für SF₆ als Trägergas um einen Faktor drei höher als bei Argon. Der Energietransfermechanismus kann dies nicht erklären, da bei hohen Gasdichten die Assoziation, die zur Bildung des angeregten Produktes führt, den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt (siehe Gleichung 3.11). Sharkey *et al.* untersuchten die Druckabhängigkeit der Reaktion bei unterschiedlichen Temperaturen [21]. Im Bereich von 140 bis 300 K zeigt sich eine Anomalie im Fall-Off-Bereich der Reaktion: Der Geschwindigkeitskoeffizient stagniert bei niedrigen Drücken, um bei weiterer Druckerhöhung wieder deutlich anzusteigen. Dieser „Einbruch“ verschiebt sich mit abnehmender Temperatur hin zu geringeren Gasdichten. Trotz der limitierten Anzahl an Datenpunkten weisen die beschriebenen, systematischen Abweichungen auf einen realen Effekt hin. In der gleichen Arbeit wurde über eine von Troe entwickelte semi-empirische Methode die Temperaturabhängigkeit der Reaktion im Niederdruckbereich modelliert [110]. Vor allem bei tiefen Temperaturen zeigen die Messwerte eine deutlich stärkere Temperaturabhängigkeit als berechnet. All diese Indizien weisen darauf hin, dass die bisher vertretene Ansicht, dass der Stoßenergietransfer als alleiniger Mechanismus zur Stabilisierung der Produkte beitragender Mechanismus nicht ausreichend ist. Der Geschwindigkeitskoeffizient setzt sich vermutlich aus Anteilen sowohl des ET- als auch des konkurrierenden RK-Mechanismus zusammen.

Der Einfluss der Bindungsenergie und der Gleichgewichtskonzentration der Reaktand-Badgas-Komplexe wurde bereits erwähnt. Es zeigt sich jedoch, dass diese beiden Größen nicht ausreichen, die Temperaturabhängigkeit des RK-Geschwindigkeitskoeffizienten zu erklären. Entscheidend sind ebenso die Geschwin-

digkeitskoeffizienten der Einfangprozesse (k_1 , k_4 und k_5). Dies mag verwundern, da die höhere Masse durch die Komplexierung zu einer Verlangsamung des Einfangens führen sollte. Allerdings kann die Bindung eines Inertgasmoleküls zu einer Abschirmung der Anisotropie führen. Die Verringerung der Anisotropie führt nach der SACM-Theorie zu einer Beschleunigung der Reaktion wie Fernandez *et al.* eingehend darstellen [105]. Es ergibt sich eine Reihenfolge der Einfanggeschwindigkeiten von $k_1 < k_4 < k_5$.

Eine Abschätzung des Anteils an N_2 -komplexierten Reaktandmolekülen über die Bunker-Davidson Formel zeigt, dass bei den verwendeten Reaktionsbedingungen der RK-Mechanismus nur eine untergeordnete Rolle spielt. Vollkommen unterschiedlich kann sich die Situation jedoch für andere Badgase darstellen.

3.2.2 Die Reaktion von NO mit OH in Gegenwart von Wasser

Die Untersuchung der Reaktion von NO mit OH erfolgte wie bereits beschrieben zusätzlich in Anwesenheit von 3% Wasser im Badgasanteil. Abbildung 3.12 zeigt den Geschwindigkeitskoeffizienten als Funktion der Temperatur in An- als auch in Abwesenheit von Wasser. Die der Auftragung zugrunde liegenden Werte führt Tabelle 3.4 auf. Bei Raumtemperatur ist kein Einfluss durch das Wasser auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu beobachten. Mit abnehmender Temperatur setzt bei 135 K eine Beschleunigung um einen Faktor 1.45 ein, die zu tieferen Temperaturen hin wieder stetig abnimmt. Es gilt zu betonen, dass ein ausgeprägter Effekt vorliegen muss, damit unter den bestehenden Reaktionsbedingungen überhaupt ein Einfluss von Wasser zu beobachten ist.

Grundsätzlich führt das Ersetzen eines Anteils von Stickstoff durch H_2O im Badgas sowohl über den ET-Mechanismus als auch über den RK-Mechanismus zu einer Beschleunigung der Rekombination von NO mit OH. In Bezug auf den ET-Mechanismus ist dies auf die im Vergleich zu Stickstoff höhere Stoßfrequenz und die größere Stoßeffizienz des Wassers zurückzuführen. Beide Effekte können nur im Niederdruck- und im Fall-Off Bereich der Reaktion in Erscheinung treten und besitzen keinen Einfluss auf den Hochdruckbereich der Reaktion (zur Verdeutlichung siehe Gleichung 3.11). Hinsichtlich des RK-Mechanismus bewirkt die Substitution

eines Anteils von Stickstoff im Badgas durch Wasser die Bildung einer signifikanten Konzentration an wasserhaltigen Komplexen und kleinen Clustern. Untersuchungen der Lavaldüsenexpansion mittels IR-Spektroskopie bestätigen für andere Systeme, die zur Bildung starker H-Brücken befähigt sind, dass ein Großteil der Moleküle gebunden in Clustern vorliegt. Die Fähigkeit des Wassers zur Bildung von H-Brücken ist somit von entscheidender Bedeutung. Die H₂O-Reaktand-Komplexe weisen im Vergleich zu den analogen N₂-Komplexen eine deutlich größere Bindungsenergie auf. Der Einfluss des RK-Mechanismus kann nicht mehr vernachlässigt werden. Die höhere Stabilität des Reaktand-Inertgas-Komplexes führt zu einer effizienteren Stabilisierung des Produktes. Außerdem sind sowohl der Anteil der komplexierten Spezies als auch deren Stabilität abhängig von der Temperatur und führen zu einer Beschleunigung im Vergleich zur Reaktion ohne H₂O. Während der Einfluss der Komplexierung auf den Einfangprozess für unpolare Inertgase auf die Verringerung der Anisotropie zurückzuführen ist, ist für Wasser eine differenziertere Betrachtung nötig. Auch die Bildung eines H₂O-Reaktand-Komplexes kann zu einer Verringerung der Anisotropie führen. Allerdings ist mit einer Veränderung des Dipolmoments im Vergleich zu den freien Reaktanden zu rechnen. Ein direkter Vergleich der Geschwindigkeitskoeffizienten des Einfangprozesses ist nicht mehr möglich.

Wie weiter oben erläutert, wird im Allgemeinen von einer schnellen Einstellung des thermischen Gleichgewichts K_{eq} zwischen den freien Reaktanden und den intermediären Komplexen ausgegangen. Wie van-den-Bergh und Troe für die Rekombination von Iodatomen in Gegenwart von NO als Chaperon zeigten, trifft diese Annahme für stark gebundene Reaktand-Chaperon-Komplexe nicht zu [111]. Die langsame Einstellung des Gleichgewichts im Vergleich zur Produktbildung führt zur Etablierung von zwei Zeitbereichen. Bei kurzen Zeiten dominiert die Komplexbildung 3.13, gefolgt von der Produktbildung über Reaktion 3.15. Erst nach einer gewissen Inkubationszeit gewinnen die Reaktionen 3.14 und 3.16 an Bedeutung [15]. Die vergleichsweise hohe Bindungsenergie des OH-H₂O-Komplexes wirft die Frage auf, inwiefern im hier betrachteten System eine Gleichgewichtssituation besteht. In der Folge soll jedoch, wegen der vergleichsweise hohen Stoßzahl in der Expansion, von einer schnellen Equilibrierung der Reaktand-Inertgas-Komplexe ausgegangen werden. Die Messungen bei Raumtemperatur zeigen keinerlei Einfluss der Gegenwart von H₂O auf den Geschwindigkeitskoeffizienten. Bezogen auf den RK-Mechanismus

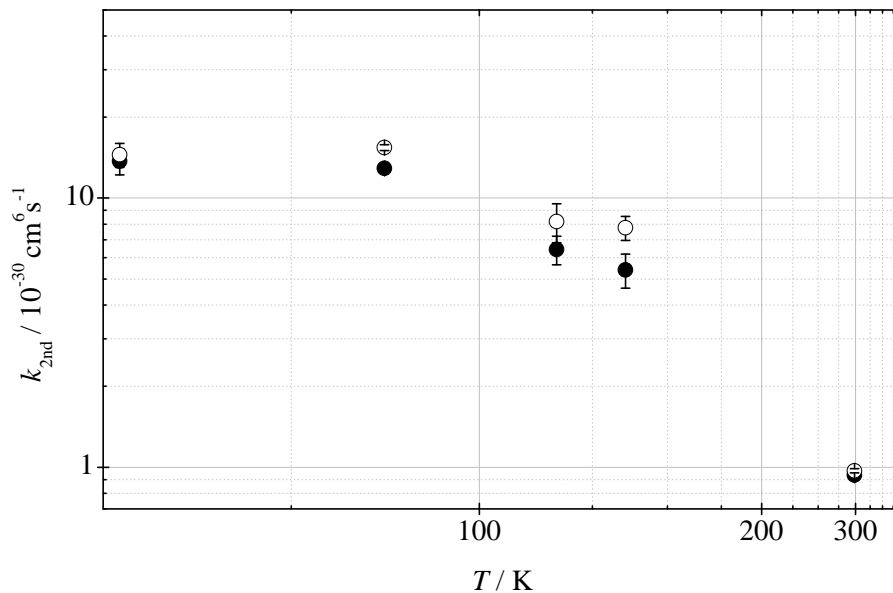


Abb. 3.12: Vergleich der Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten für die Reaktion zwischen NO und OH in Abwesenheit (●) und in Gegenwart von Wasser (○).

Tab. 3.4: Zusammenfassung der Ergebnisse der Reaktion von NO mit OH in Gegenwart von Wasser.

Düse	T [K]	ρ [10^{17} cm^{-3}]	k_{2nd} [$10^{-30} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$]	Anzahl der Messungen
Strömungsrohr	298	3.2	0.97 ± 0.02	5
M211E17	135	1.1	7.75 ± 0.79	6
M27T5	116	0.75	8.18 ± 1.34	5
M351E17	87	1.0	15.42 ± 0.38	6
M508E16	61	0.62	14.53 ± 1.48	8

ist dies verständlich, da der Anteil an OH-H₂O-Komplexen auf unter 10⁻³ % abgeschätzt werden kann. Der Anteil an NO-H₂O-Komplexen ist noch geringer. Dagegen kann der ET-Mechanismus die Situation nicht vollständig erklären, weil auf Grund der größeren Stoßfrequenz und der höheren Stoßeﬃzienz des Wassers eine Beschleunigung der Reaktion zu erwarten ist. Entscheidend für die Größe eines möglichen Effektes ist letztendlich die Überschussenergie im primären Addukt. Die vergleichsweise hohe Energieanregung des Assoziats bei Raumtemperatur kann dazu führen, dass die Effizienzsteigerung des ET-Mechanismus in Anwesenheit von H₂O nicht zu einer signifikanten Beschleunigung führt. Das bedeutet aber nicht, dass der Beitrag des Stoßenergie transfers zur Geschwindigkeitszunahme der Reaktion mit H₂O bei tiefen Temperaturen zu vernachlässigen ist. Bei tiefen Temperaturen erfolgt die Bildung von H₂O-haltigen Clustern, in denen zum einen der Energietransfer an Effizienz gewinnt und der Chaperon-Mechanismus zur Stabilisierung des Addukts beitragen kann. Wie angedeutet, trägt auch der einfache Stoßenergie transfer zwischen dem hochangeregten Addukt und freien H₂O-Molekülen zum beobachteten Effekt bei. Die Verringerung der Beschleunigung bei weiterer Abkühlung unter 100 K lässt sich vermutlich in Bezug auf den RK-Mechanismus auf die Bildung von großen Clustern zurückführen. Experimentelle Ergebnisse bestätigen, dass große Cluster im Allgemeinen eine geringere Reaktivität aufweisen [36]. Des Weiteren nimmt die Konzentration an „effizienten“ kleinen Clustern ab. Auch der Stoßenergie transfer verliert durch die Verarmung der Gasphase an H₂O-Monomeren an Bedeutung für die Beschleunigung.

In Kooperation mit der Arbeitsgruppe Gerber wurden molekulardynamische Simulationen durchgeführt. Die Rechnungen verwenden die Hartree-Fock (HF) *ab initio* Methode mit DZV Basissatz. Dabei wurde die Rekombination von NO mit OH in kleinen Wasserclustern der Größe (H₂O)_n, ($n = 1 \dots 4$) untersucht. Ausgehend von verschiedenen Clusterkonfigurationen, die jeweils Energieminima der Potentialfläche darstellen, wurde die zeitliche Entwicklung des Systems bis zur vollständigen Dissoziation des Clusters in Schritten von 0.1 fs eruiert. Die initiale kinetische Energie aller Atome betrug 200 K. Für jeden Cluster wurden 20 verschiedene Trajektorien analysiert. Abbildung 3.13 zeigt exemplarische Konfigurationen der untersuchten Cluster jeweils entlang einer Trajektorie. Die vollständigen Ergebnisse der MD-Simulationen sind in Tabelle 3.5 zusammengefasst. Die Rechnungen zeigen deutlich

Tab. 3.5: Zusammenfassung der Ergebnisse aus MD-Simulationsrechnungen für die Reaktion von NO mit OH [44]. Benennung der auftretenden Größen: Dauer zur Bildung von HONO t_{HONO} , Dauer der vollständigen Dissoziation des Clusters τ_{Cluster} , Dauer der Dissoziation eines H₂O-Moleküls τ_{Cluster}^* , Wahrscheinlichkeit der Bildung von HOON $P_{\text{HOON-Bildung}}$, Dauer der Bildung von HOON $t_{\text{HOON-Bildung}}$, Lebensdauer von HOON τ_{HOON} .

Cluster Größe	t_{HONO} [ps]	τ_{Cluster} [ps]	τ_{Cluster}^* [ps]	$P_{\text{HOON-Bildung}}$ [%]	$t_{\text{HOON-Bildung}}$ [ps]	τ_{HOON} [ps]
1	1.509	3.455	-	15	0.339	5.257
2	0.042	2.327	0.409	20	0.641	2.000
3	0.036	2.492	0.654	0	-	-
4	0.031	3.770	0.565	0	-	-

die Abhängigkeit der Rekombinationsdauer des HONO von der Clustergröße. Sie liegt für den kleinsten Cluster ($n = 1$) bei 1.5 ps. Für größere Cluster nimmt die Bildungsdauer auf etwa 40 fs ab und zeigt nur noch eine geringe Abhängigkeit von der Anzahl der gebundenen H₂O-Moleküle. Die Erklärung dafür liegt in der Zunahme der Bindungsenergie mit der Clustergröße und der damit verbundenen Erhöhung des Geschwindigkeitskoeffizienten. Außerdem nimmt mit der Clustergröße der Energietransfer auf die H₂O-Moleküle zu. Nicht jeder Additionsvorgang führt direkt zur Bildung von stabilen HONO, sondern setzt sich aus einer Vielzahl von Begegnungen der Radikale und anschließendem Zerfall des hochangeregten Addukts zusammen (siehe Histogramme 3.14 bis 3.17). Die Anzahl der Additionsprozesse sinkt zum einen mit der Zeit und natürlich zum anderen mit der Dissoziation eines H₂O-Moleküls aus dem Cluster (τ_{Cluster}^*), da hierbei ein Teil der Überschussenergie abgeführt wird. Bei den größeren Clustern ($n = 3, 4$) reicht dies allerdings nicht zur Stabilisierung des Addukts aus, die Kaskade an Additionen und Zerfällen setzt sich weiterhin fort. Der (H₂O)₂-Cluster stellt daher gewissermaßen eine kritische Größe dar. Auf Grund der erheblich größeren Lebensdauer (τ_{Cluster}^*) des (H₂O)₁-Clusters und der räumlichen Nähe von OH und NO findet die Rekombination des stabilen HONO ebenfalls auf einer längeren Zeitskala und über eine höhere Anzahl an Additions- und Zerfallsprozessen statt. Die Bildung des HONO erfolgt immer

innerhalb der Lebensdauer der Cluster (τ_{Cluster}), die als die Zeit der vollständigen Dissoziation aller H_2O -Moleküle aus dem Cluster definiert ist und für den die Spezies $(\text{H}_2\text{O})_1$ mit τ_{Cluster}^* zusammenfällt. τ_{Cluster} zeigt keinerlei Abhängigkeit von der Clustergröße und liegt im Bereich von 2 – 4 ps. Ebenso besteht für die Dauer der Dissoziation eines H_2O -Moleküls τ_{Cluster}^* in den größeren Clustern ($n = 2 \dots 4$) keinerlei Zusammenhang mit der Clustergröße. Sie liegt im Bereich von 0.4 – 0.6 ps.

In den kleinen Clustern $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 1, 2$) erfolgt entlang verschiedener Trajektorien die intermediäre Bildung des instabilen HOON, exemplarisch dargestellt in Abbildung 3.18. Die Wahrscheinlichkeit liegt für $n = 1$ und $n = 2$ bei 15 % bzw. bei 20 %. Die entsprechende Dauer der Bildung von HOON nimmt von 0.3 ps auf 0.6 ps zu. Auch dieser Prozess verläuft über eine Additions- und Zerfallskaskade. Die mittlere Lebensdauer des HOON ist für den kleineren Cluster deutlich größer und beträgt 5 ps im Vergleich zu 2 ps für den $n = 2$ Cluster. Erst im weiteren zeitlichen Verlauf erfolgt die Bildung von HONO. Wie bereits ein Vergleich sowohl der Lebensdauer als auch der Bildungsgeschwindigkeit des HOON für ($n = 1, 2$) andeutet, nimmt die Stabilität des HOON für größere Cluster ab. Die Clustergröße skaliert mit destabilisierenden Wechselwirkungen auf das HOON. Gleichzeitig erfolgt eine Beschleunigung der Bildung von HONO.

Verschiedene Trajektorien zeigen, dass innerhalb des Wasserstoffbrücken-Netzwerks ein Transfer von H-Atomen möglich ist. Für die $n = 2$ und $n = 3$ kann dies ein- bzw. dreimal beobachtet werden (siehe Abbildung 3.19). Eine genauere Untersuchung dieses Reaktionsmechanismus in der Zukunft erscheint sehr interessant.

Die Untersuchungen dieser Arbeit zur Rekombination von NO mit OH bestätigen bestehende Ergebnisse im Temperaturbereich von 60 – 300 K. In Gegenwart von 3 % Wasser im Trägergas zeigt die Reaktion im Temperaturbereich von 140 – 90 K eine leichte Beschleunigung um einen Faktor von maximal 1.45. Auch wenn die Geschwindigkeitszunahme in Gegenwart von Wasser nicht groß ist, muss betont werden, dass der Effekt, auf den diese zurückgeht, sehr ausgeprägt sein muss, damit er unter den verwendeten Messbedingungen zum Tragen kommt. Im Gegensatz zu den Untersuchungen des Acetaldehyds und des Propanals mit OH in Gegenwart von Wasser, bei denen die Beschleunigung auf der Absenkung der Aktivierungsenergie

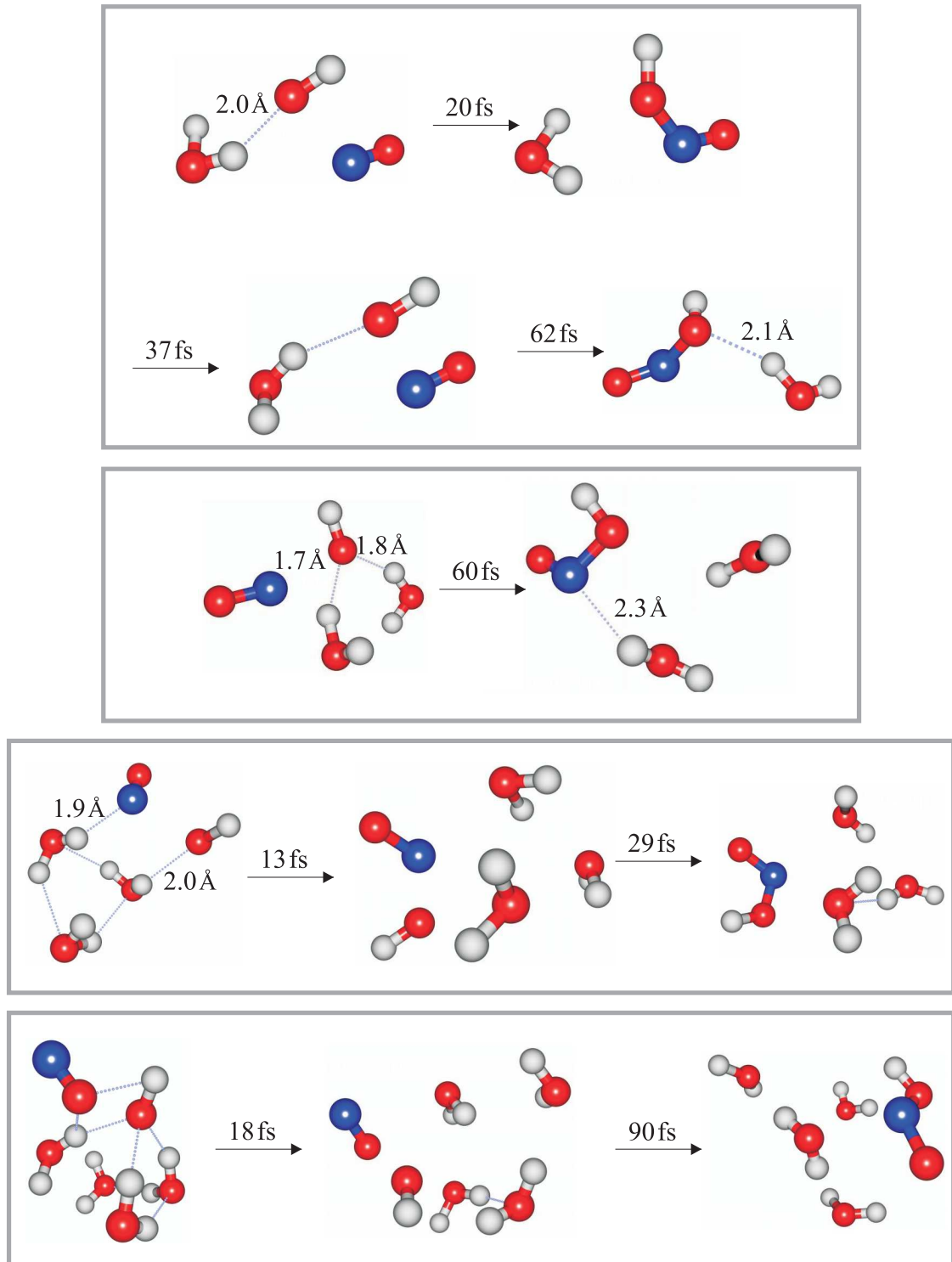


Abb. 3.13: Beispielbilder jeweils entlang einer Trajektorie aus MD-Simulationen [44]:
Bildung von HONO in $(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern ($n = 1 \dots 4$).

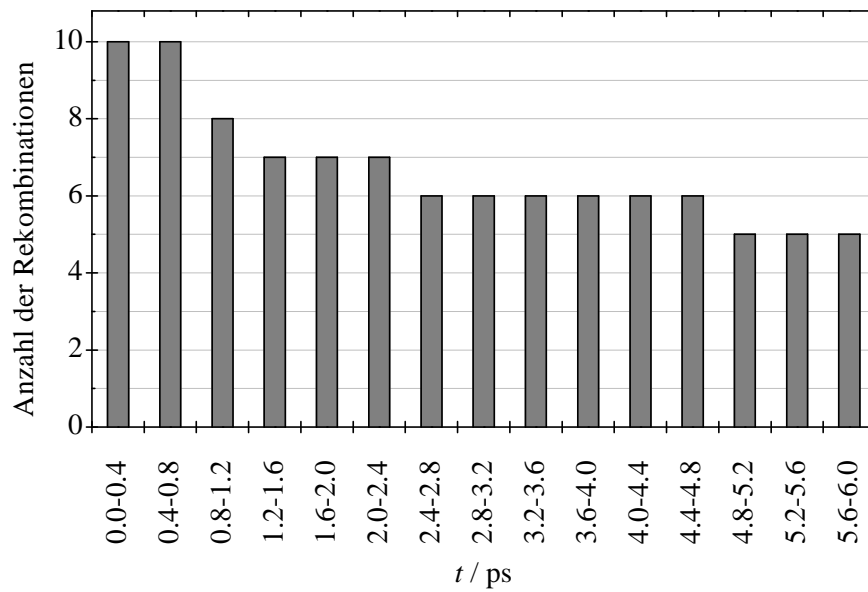


Abb. 3.14: Anzahl der NO + OH-Rekombinationen innerhalb der Lebensdauer des (H₂O)₁-Clusters aus MD-Simulationen [44].

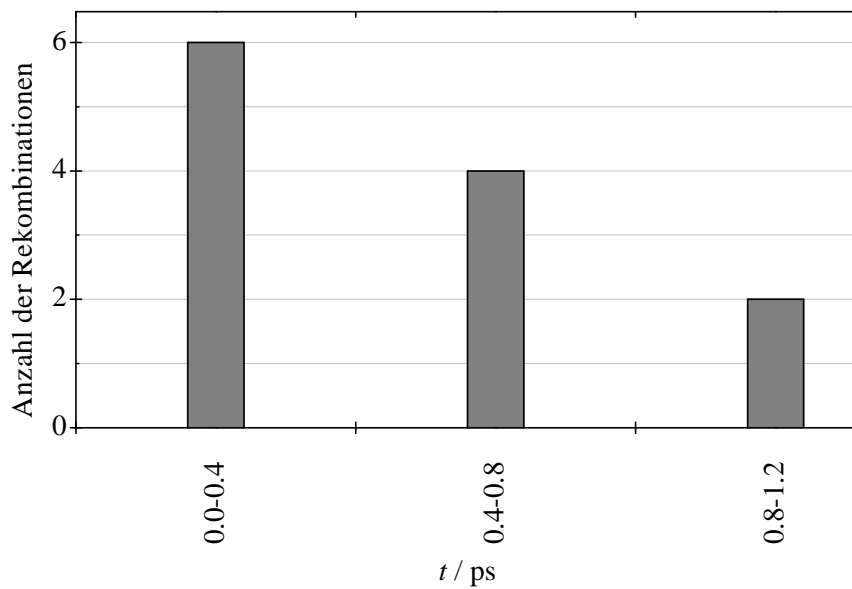


Abb. 3.15: Anzahl der NO + OH-Rekombinationen innerhalb der Lebensdauer des (H₂O)₂-Clusters aus MD-Simulationen [44].

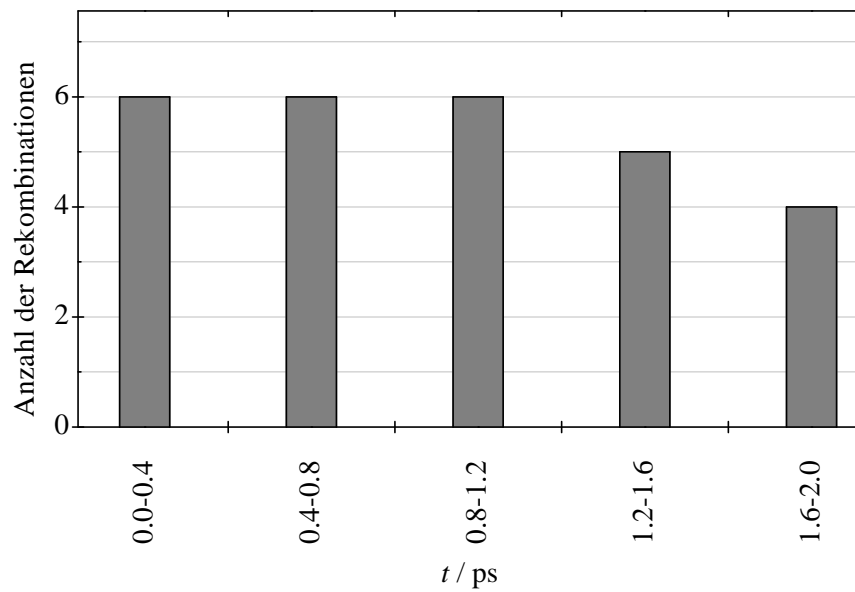


Abb. 3.16: Anzahl der NO + OH-Rekombinationen innerhalb der Lebensdauer des $(\text{H}_2\text{O})_3$ -Clusters aus MD-Simulationen [44].

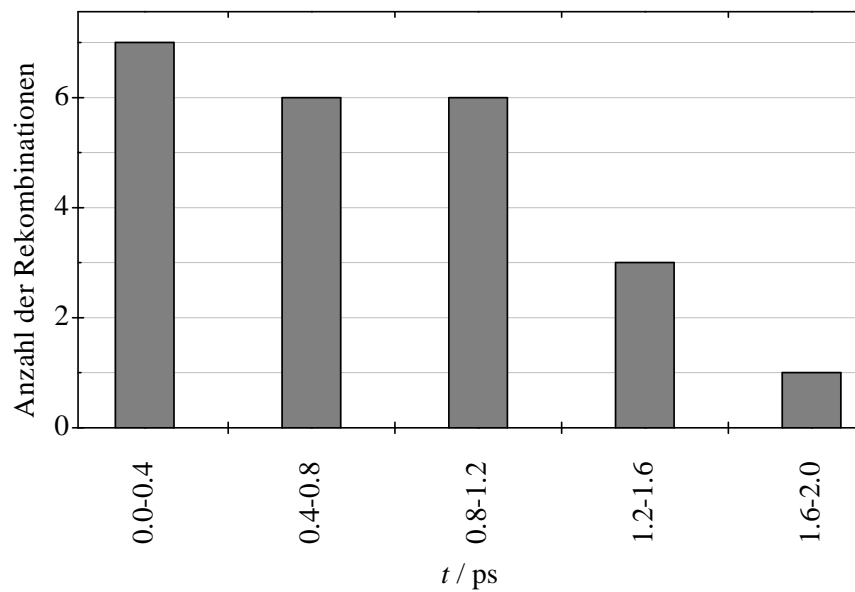


Abb. 3.17: Anzahl der NO + OH-Rekombinationen innerhalb der Lebensdauer des $(\text{H}_2\text{O})_4$ -Clusters aus MD-Simulationen [44].

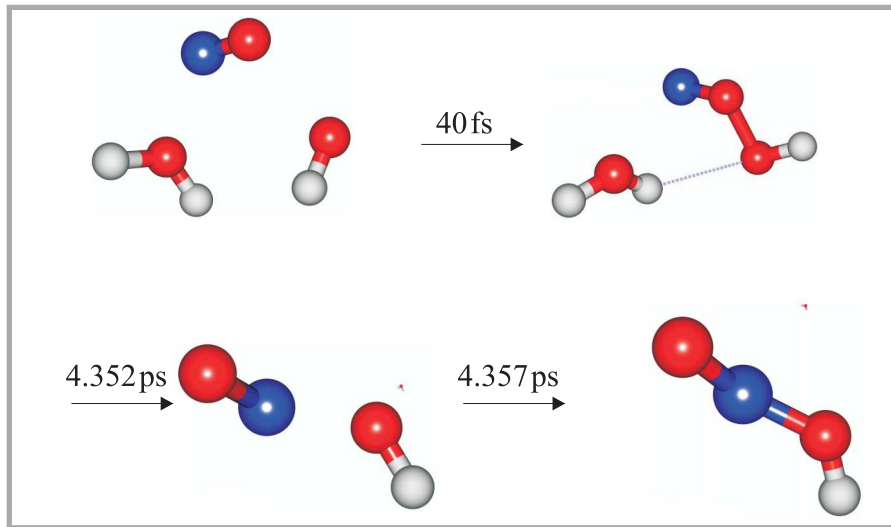


Abb. 3.18: Beispielbilder entlang einer Trajektorie aus MD-Simulationen: Bildung HOON als Intermediat bei der Reaktion von NO mit OH im (H₂O)₁-Cluster [44].

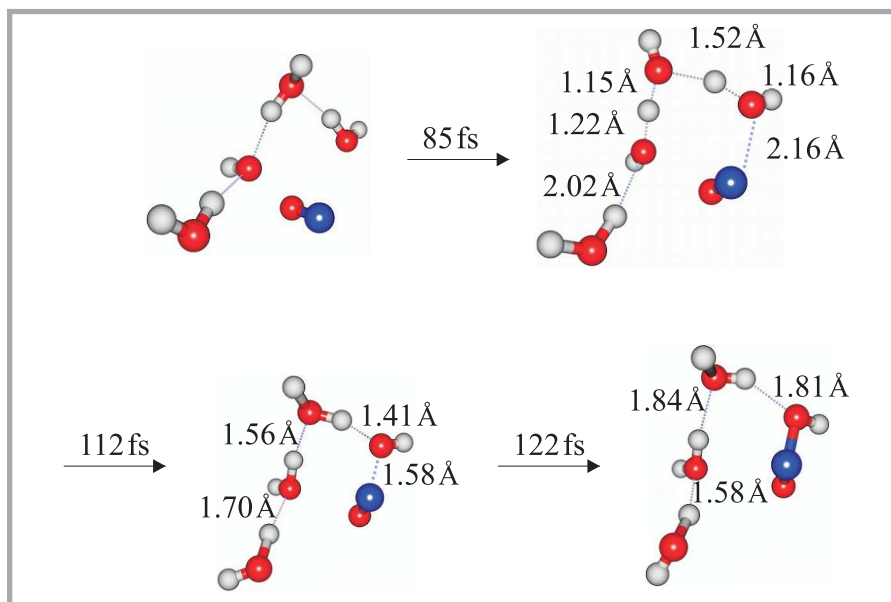


Abb. 3.19: Beispielbilder entlang einer Trajektorie aus MD-Simulationen: Protonentransfer während der Reaktion von NO mit OH im (H₂O)₃-Cluster [44].

beruht, entscheidet bei der Rekombination von NO mit OH die Stabilisierung des energiereichen Addukts. Bisherige Arbeiten zur Rekombination von NO mit OH gehen davon aus, dass die Stabilisierung der Reaktionsprodukte über den Energietransfermechanismus stattfindet. Diese Arbeit verdeutlicht, dass unter bestimmten Bedingungen der Chaperon-Mechanismus eine Rolle spielen kann. Untersuchungen der Lavaldüsenexpansion zeigen, dass ein Großteil von Molekülen, die zur Bildung von intermolekularen Wasserstoffbrücken neigen, in Form von Clustern vorliegt. Es ist daher davon auszugehen, dass der beobachtete Einfluss des Wassers auf derartige Cluster zurückzuführen ist. Zur Klärung, ob die Beschleunigung auf den effizienten Energietransfer mit Wasser oder den Chaperon-Mechanismus zurückzuführen ist, werden weitere Untersuchungen des Systems über einen weiteren Druckbereich nötig sein.

3.3 Temperaturabhängigkeit der Reaktion von Alaninethylester mit OH-Radikalen

Die Tieftemperaturmessungen des Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten von Alaninethylester mit Hydroxylradikalen entstanden bereits im Rahmen meiner Diplomarbeit [43]. Erste Ergebnisse enthält auch die Dissertation von Björn Hansmann [47], sowie ein Übersichtsartikel [112]. Auf Grund von neuen quantenmechanischen Untersuchungen, die in Kooperation mit der Arbeitsgruppe Francisco erst daraufhin durchgeführt und bereits publiziert wurden [42], erfolgt im Rahmen dieser Arbeit eine neue Bewertung der Ergebnisse.

Aminosäuren übernehmen als Grundbausteine von Proteinen essentielle Aufgaben im lebenden Organismus. Enzyme katalysieren verschiedenste Prozesse, Antikörper sind Bestandteil des Immunsystems und Hormone dienen als Botenstoffe. Eng verbunden mit der Erfüllung ihrer Aufgaben ist die Proteinstruktur. Eine Veränderung der Proteinstruktur, die in Verbindung mit der Schädigung des Makromoleküls durch freie Radikale wie OH steht, wird als ursächlicher Auslöser für die Entstehung zahlreicher Krankheiten angesehen. Als Beispiele seien Diabetes mellitus, Alzheimer, Huntington oder Parkinson genannt. Die Reaktion eines Proteins mit einem

Radikal kann in erster Näherung als der Angriff auf eine Aminosäure betrachtet werden [113]. Die daraufhin einsetzende, äußerst komplexe Reaktionssequenz resultiert in weitreichenden Modifikationen der Proteinoberfläche oder auch Quervernetzungen und endet oftmals in der Fragmentierung des Peptids. Der Mechanismus gilt bei weitem nicht als verstanden. Selbst der primäre Reaktionsschritt, der Ort des radikalischen Angriffs ist immer noch Gegenstand der Diskussion. Bisher bestehen nur experimentelle Untersuchungen für die Reaktion in der Flüssigkeit [114–119] und in der kristallinen Form [120–122]. Pulsradiolytische Messungen mit zeitverzögerter optischer Detektion kamen zu dem Ergebnis, dass die Amino-Funktion das bevorzugte Ziel der Reaktion ist, aber auch ein wesentlicher Anteil der Angriffe an C_α erfolgt [119]. Andere Untersuchungen weisen darauf hin, dass die Seitenkette das Hauptziel der Reaktion darstellt [117, 118]. Des Weiteren sind quantenmechanische Rechnungen für die Gasphase vorhanden [113, 123–128]. Für Alanin konnten Galano *et al.* in einer theoretischen Arbeit zeigen, dass die H-Abstraktion an C_α dominiert, gefolgt von der Reaktion an C_β . Bisher existieren keine experimentellen Untersuchungen der Reaktionen in der Gasphase. Natürlich bestehen auf Grund der unterschiedlichen chemischen Umgebungen Differenzen zwischen dem Verhalten der isolierten Aminosäure und dem Verhalten einer Peptidkette in der zellulären Umgebung. Dennoch sollte eine Untersuchung bei der intrinsischen Reaktivität, also bei der freien Aminosäure ansetzen. Da Aminosäuren für die in dieser Arbeit verwendete Technik einen zu geringen Dampfdruck besitzen, wurde als Modellsystem der korrespondierende Aminosäureester als Reaktand eingesetzt. Theoretische Arbeiten deuten darauf hin, dass die Hydroxylfunktion keinen Effekt auf die Reaktivität des Substrats besitzt. Der Ester sollte daher ein gutes Modellsystem für den primären Angriff von OH-Radikalen auf eine Aminosäure darstellen. Auch auf Grund der Komplexität und der verschiedenen, möglichen Reaktionskanäle erscheint der Aminosäureester als interessantes Objekt für kinetische Untersuchungen.

Die Untersuchung der Reaktion von Alaninethylester mit OH erfolgte in einem Temperaturbereich von 62 – 298 K. Abbildung 3.22 zeigt die Ergebnisse in einer Arrhenius-Auftragung. Die vollständigen Daten sind in Tabelle 3.6 erfasst. Zusätzlich sind exemplarische Kurvenverläufe zur Bestimmung der Geschwindigkeitskoeffizienten pseudo-erster Ordnung und zweiter Ordnung angeführt (siehe Abbildungen 3.20 und 3.21). Bei hohen Reaktandkonzentrationen und Temperaturen unter

100 K wird eine Krümmung der Funktionsgraphen zur Bestimmung der Geschwindigkeitskoeffizienten zweiter Ordnung beobachtet, die auf die Clusterbildung des Esters zurückzuführen ist. Diese Punkte finden daher für die Auswertung keine Verwendung. Die Reaktion zeigt eine ausgeprägte negative Temperaturabhängigkeit. Zahlreiche chemische Prozesse, die keine effektive Energiebarriere entlang der Reaktionskoordinate besitzen und über einen präreaktiven Komplex verlaufen, zeigen dieses Verhalten. Der Aminosäureester besitzt verschiedene Funktionalitäten, die zum Teil als Donor oder als Akzeptor in H-Brücken gegenüber dem OH-Radikal fungieren können. Auch quantenmechanische Rechnungen an dem System der freien Aminosäure von Galano *et al.* [113] deuten auf die Bildung eines Intermediats im Eingangskanal hin, einhergehend mit einer Absenkung der Barriere unter die Energie der isolierten Edukte. In Abschnitt 3.1 wurde bereits verdeutlicht, dass dieses Verhalten ausgehend vom intermediären Komplex auf der Konkurrenz zwischen der Bildung der Produkte und der Redissoziation unter Rückbildung der Edukte beruht.

In Kooperation mit der Arbeitsgruppe Francisco entstanden quantenmechanische Rechnungen für den Aminosäureester und die Aminosäure [42]. Es sei daher ebenso auf diese Publikation verwiesen. Die optimierten Strukturen für die freien Edukte, die Übergangszustände der Reaktion sowie die Produkte der Reaktion sind in Abbildung 3.23 gezeigt. Die Berechnung der Strukturen erfolgte mit dem Gaussian03 Softwarepaket [83] mit der MP2-Methode und einem 6-311G(2d,2p) Basissatz. Auf Grundlage dieser Strukturen wurden anschließend die Energie der prägnanten Punkte der Potentialfläche auf [CCSD(T)]/6-311++G(2d,2p)-Niveau berechnet. Abbildung 3.24 zeigt das zugehörige Energiediagramm. Es erfolgte die Untersuchung dreier unterschiedlicher Reaktionskanäle: Die H-Abstraktion an C_α , an C_β und an der Amino-Funktion (N). Galano *et al.* untersuchten hingegen nur die Abstraktionen an den beiden C-Atomen und verwiesen darauf, dass Komplexe zwischen der Hydroxyl-Funktion der Aminosäure und dem OH-Radikal keine Rolle spielen können, da die Übergangszustände aller Reaktionskanäle energetisch höher als die entsprechenden Amino-Komplexe liegen. Unsere quantenmechanischen Rechnungen für die Strukturen von Alanin und dem korrespondierenden Ethylester weisen nur geringe Unterschiede auf. Exemplarisch können die Bindungslängen entlang den charakteristischen Gerüststrukturen für Alanin vs. Alaninethyl-

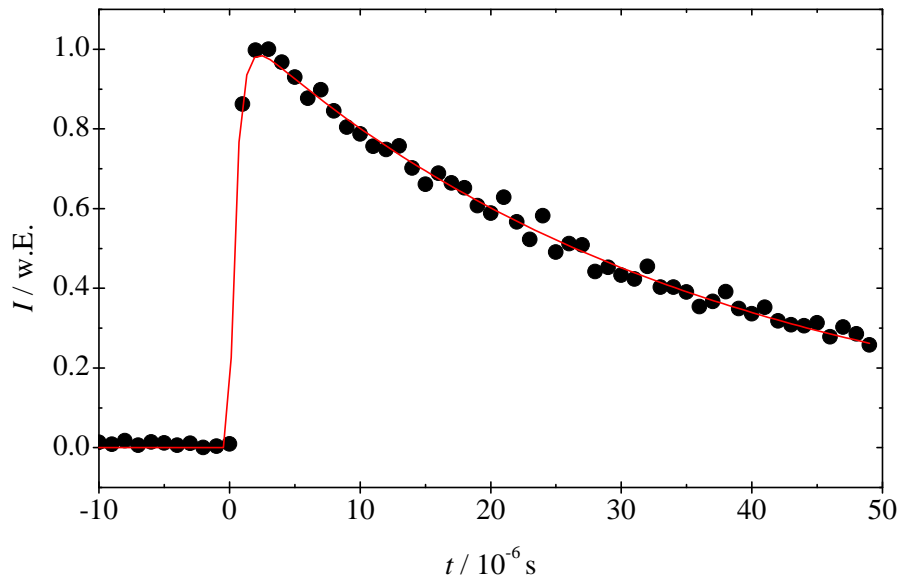


Abb. 3.20: Zeitabhängiges Fluoreszenzsignal von OH bei der Reaktion mit Alaninethylester: $\rho_{ges} = 1.1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $T = 91 \text{ K}$, $\rho_{AEE} = 7.1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$.

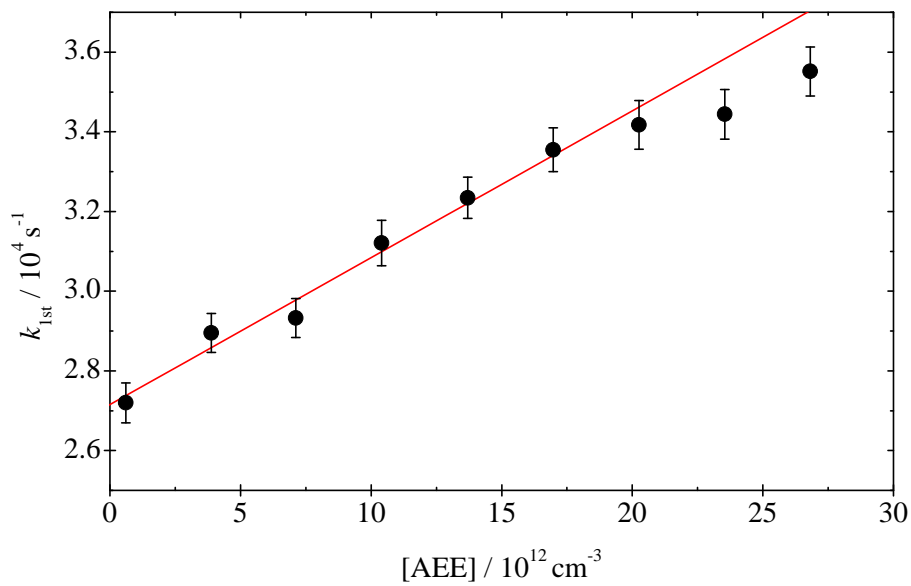


Abb. 3.21: Auftragung des Geschwindigkeitskoeffizienten pseudo-erster Ordnung gegen die Alaninethylester-Konzentration mit $k_{2nd} = 3.2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ bei $\rho_{ges} = 1.1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $T = 91 \text{ K}$.

ester betrachtet werden. C_α - C_β : 1.518 Å vs. 1.521 Å, C_α -N: 1.455 Å vs. 1.456 Å, C=O: 1.219 Å vs. 1.221 Å. Die mittlere Abweichung aller Bindungslängen zu Wasserstoffatomen, ohne Betrachtung der Carboxyl- bzw. Esterfunktion, beträgt nur 0.000242 Å. Beide Moleküle weisen eine H-Brücken-ähnliche Wechselwirkung zwischen der Amino- und der Carbonyl-Funktion auf. Die Strukturen von Alanin und Alaninethylester sind somit durchaus vergleichbar. Die Substitution der Hydroxyl- gegen eine Ethoxy-Funktion scheint keinen entscheidenden Einfluss auf die Strukturen zu besitzen. Auch die Übergangszustände beider Reaktionssysteme zeigen große Ähnlichkeit. Die H-Abstraktion an C_α erfolgt jeweils über einen 5-gliedrigen, ringförmigen Übergangszustand, den nur schwache $N \cdots H$ -Wechselwirkungen stabilisieren. Die entsprechenden $N \cdots H$ -Bindungslängen verdeutlichen diese Aussage (2.432 Å vs. 2.418 Å). Das zu abstrahierende H-Atom liegt unsymmetrisch zwischen dem OH-Radikal und C_α , mit größerer Nähe zu C_α (C_α -H: 1.202 Å vs. 1.201 Å, $O \cdots H$: 1.336 Å vs. 1.341 Å). Die Übergangszustände der Abstraktionsreaktionen an den Seitenketten (C_β) werden jeweils über eine $N \cdots H-O$ -Wasserstoffbrücke stabilisiert und bilden einen 6-gliedrigen Zyklus, in dem sich das zu abstrahierende H-Atom symmetrisch zwischen C_β und dem OH-Radikal befindet. Die Reaktionen an der Amino-Funktion erfolgen über 7-gliedrige Ringe mit $C=O \cdots H-O$ -Brücke, in denen das zu abstrahierende H-Atom näher am Stickstoff als am Radikal liegt. Die Strukturen der Übergangszustände gleichen eher den Reaktanden als den Produkten. Dies steht im Einklang mit dem Hammond-Postulat, das für exotherme Reaktionen die Ähnlichkeit zu den Edukten postuliert [113]. Die Analogie der Strukturen der Übergangszustände von Alanin und Alaninethylester unterstreicht das Potential der Nutzung von Aminosäureestern als Modellsystem für die freie Aminosäure in der Gasphase. Der ausgeprägte Anstieg des Geschwindigkeitskoeffizienten mit abnehmender Temperatur weist auf die Bildung eines präreaktiven Komplexes im Eingangskanal der Reaktion hin. Wie bereits im Abschnitt 3.1 verdeutlicht, bestimmt die Höhe der Energiebarriere zwischen dem Addukt und den Produkten über die Kinetik einer komplexbildenden Reaktion. Abbildung 3.24 zeigt den energetischen Verlauf der Reaktionen. Alle untersuchten Reaktionskanäle weisen auf die Bildung eines intermediären Komplexes hin. Bei der Reaktion von Alanin mit OH liegen die berechneten Energiebarrieren für die Abstraktion an C_α bei $-6.8 \text{ kcal mol}^{-1}$, an C_β bei $-4.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ und am Stickstoff bei $-7.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ relativ zu den Edukten.

3.3 DIE REAKTION VON ALANINETHYLESTER MIT OH

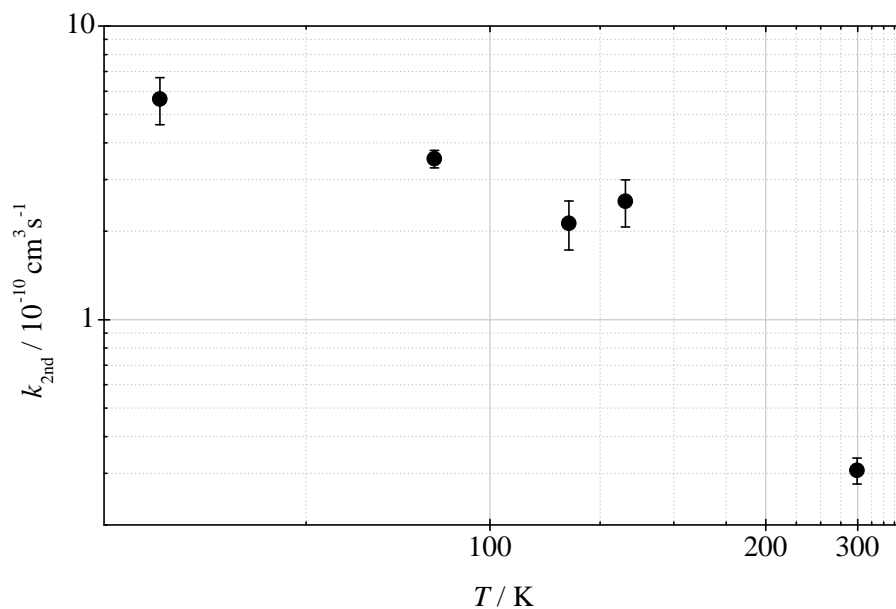


Abb. 3.22: Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten für die Reaktion zwischen Alaninethylester und OH [42].

Tab. 3.6: Zusammenfassung der Ergebnisse der Reaktion von Alaninethylester mit OH [42].

Düse	T [K]	ρ [10^{17} cm^{-3}]	k_{2nd} [$10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$]	Anzahl der Messungen
Strömungsrohr	298	3.5	0.31 ± 0.03	5
M211E17	133	1.0	2.53 ± 0.46	5
M27T5	117	0.65	2.13 ± 0.41	9
M351E17	91	1.1	3.53 ± 0.24	5
M508E16	62	0.60	5.64 ± 1.03	3

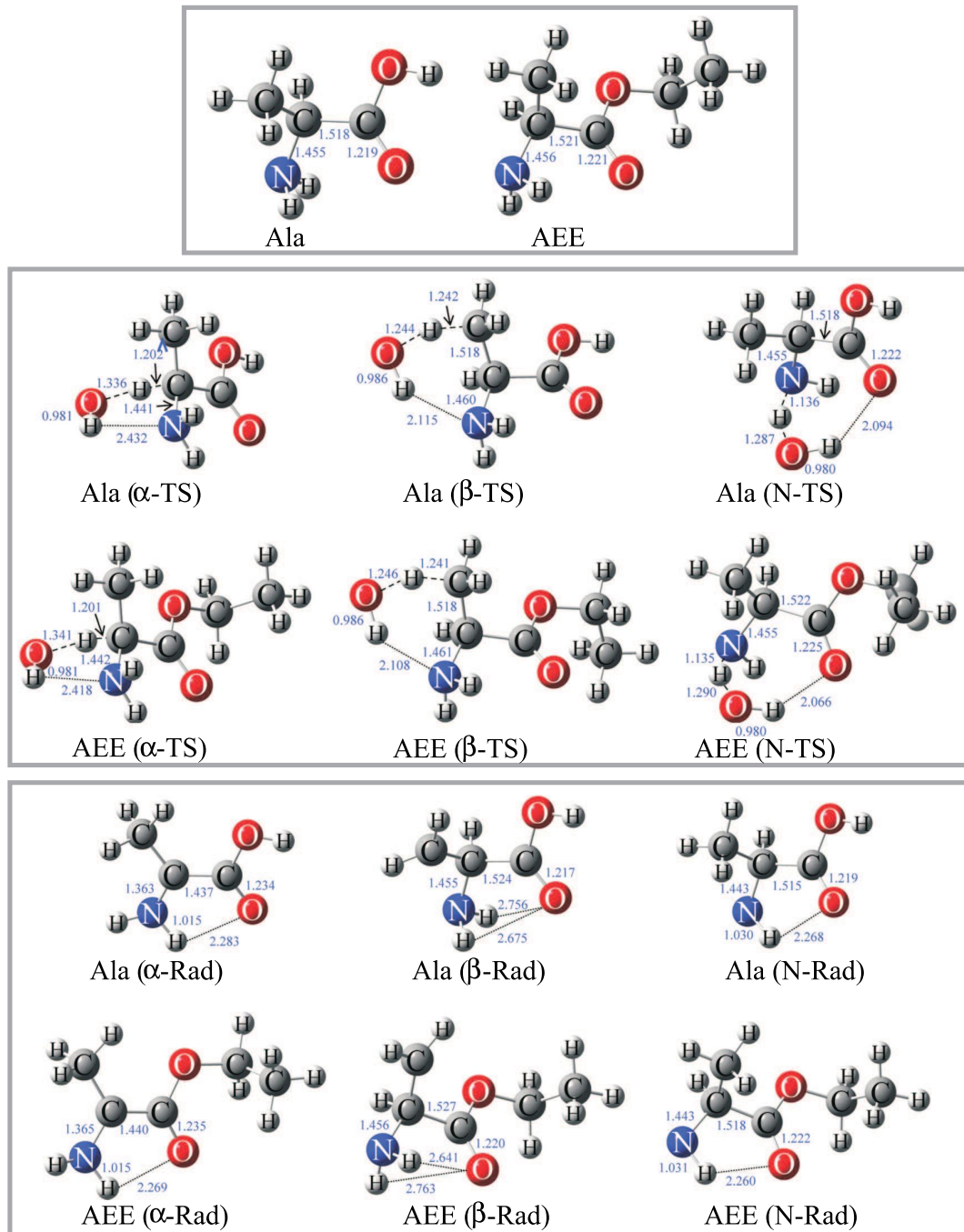


Abb. 3.23: Optimierte Geometrien aus *ab initio* Rechnungen der Reaktionen von Alanin (Ala) und Alaninethylester (AEE) mit OH für den Angriff in α -, β - und N-Position [42]. Oben: Strukturen der freien Edukte, Mitte: Übergangszustände, Unten: Produktradikale.

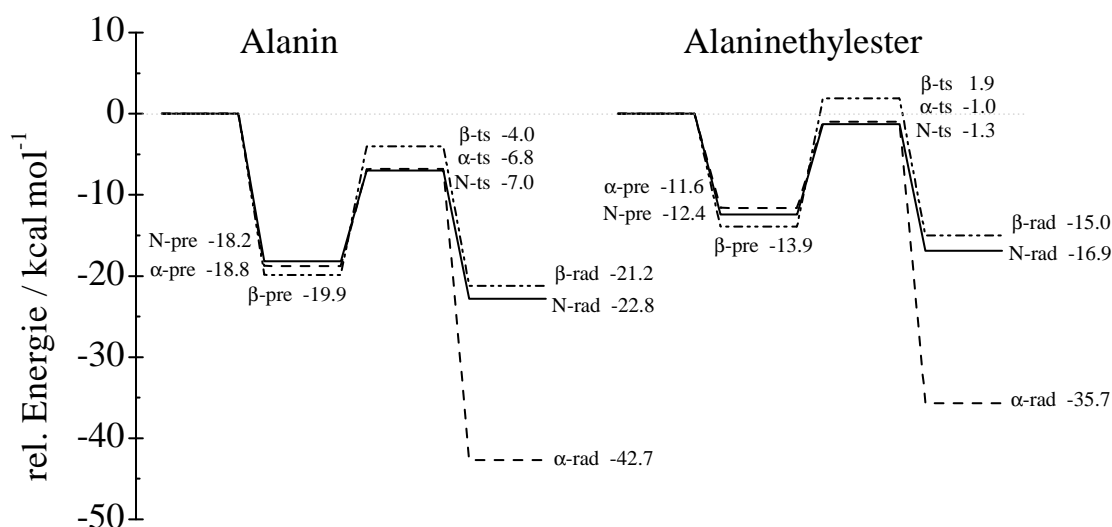


Abb. 3.24: Energieprofil für die Reaktion von Alanin (links) und Alaninethylester (rechts) mit OH [42]: Berechnete Energien der präreaktiven Komplexe (pre), Übergangszustände (ts) und Produktradikale (rad) für die H-Abstraktion in α -, β - und N-Position aus [CCSD(T)]/6-311++G(2d,2p) single-point Rechnungen.

Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den Rechnungen von Galano *et al.* [113], die zwar die Reaktion an der Amino-Funktion außer Betracht lassen, allerdings ebenfalls zu einer Präferenz der Reaktion in α - gegenüber der β -Position fanden. Es ist zu betonen, dass auf Grund der geringen Unterschiede der Energiebarrieren bei der Reaktion des Alanins mit OH alle Reaktionskanäle effektiv zum Reaktionsgeschehen beitragen. Für Alaninethylester sind die Barrieren grundsätzlich höher – dabei aber in einem vergleichbaren Energieintervall [42]. Die energetische Reihenfolge entspricht der des Alanins. Der Übergangszustand der Reaktion an C_β weist bereits eine positive Aktivierungsenergie von $1.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ auf, was nicht im Einklang mit den experimentellen Ergebnissen steht. Die Barrieren der Reaktionen an C_α und N liegen aber auch in diesem System unterhalb der Energie der Edukte ($-1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ bzw. $-1.3 \text{ kcal mol}^{-1}$). Für den Ester ist daher eine veränderte Produktverteilung zu erwarten im Vergleich zur freien Aminosäure.

Obwohl in beiden Systemen der Angriff am C_β über den stabilsten präreaktiven Komplex verläuft, führt der Reaktionskanal über den Übergangszustand mit höchst-

ter Energie. Entscheidend für die Kinetik ist aber nicht die Stabilität der Intermediate sondern die Höhe der Energiebarriere.

Während die präreaktiven Komplexe und die Übergangszustände für Alanin und seinen korrespondierenden Ester große Ähnlichkeit aufweisen, zeigen die gebildeten Produkte starke Unterschiede. Das α -Radikal ist gegenüber dem β - und N-zentrierten Radikal stark stabilisiert. Grund dafür ist der captodative Effekt, der auf der Nachbarschaft eines Elektronen-Donoren (Amino-Funktion) und eines Elektronen-Akzeptoren (Carboxyl- bzw. Ester-Gruppe) beruht, die zu einer Resonanzstabilisierung führen [113]. Nach der Bildung der Primärprodukte können diese durch eine Relaxation ebenfalls das α -Radikal bilden [43].

Galano *et al.* führten ergänzend eine Berechnung des Geschwindigkeitskoeffizienten für die Reaktion von Alanin mit OH bei Raumtemperatur mittels der konventionellen Theorie des Übergangszustandes durch. Der dabei bestimmte Geschwindigkeitskoeffizient liegt mehr als eine Größenordnung unter unseren Messergebnissen für Alaninethylester. Auf Grund unserer quantenmechanischen Rechnungen ist jedoch genau das Gegenteil zu erwarten: Die höhere Aktivierungsenergie der Reaktion des Esters muss zu einer Verlangsamung der Reaktion im Vergleich zu Alanin führen [42].

Die Ergebnisse zeigen, dass Aminosäureester ein gutes Modellsystem für Aminosäuren in der Gasphase darstellen. Die Substitution der Hydroxyl-Funktion gegen die Ethoxy-Gruppe führt nur zu einer geringen Änderung der Energien entlang der Reaktionskoordinate. Sämtliche Reaktionen von Alanin bzw. von Alaninethylester mit OH, verlaufen über die Bildung von H-Brücken- bzw. H-Brücken-ähnlichen gebundenen Addukten. Die Komplexierung, die mit einer Absenkung der Energiebarriere für die Produktbildung einhergeht, ist ursächlich für die beobachtete negative Temperaturabhängigkeit. Die quantenmechanischen Rechnungen zeigen, dass für die Reaktion der Aminosäure die H-Abstraktion an der Amino-Funktion dominiert, aber in Konkurrenz mit dem Angriff am C_α steht. Die Reaktion am C_β besitzt eine untergeordnete Bedeutung. Obwohl die Übergangszustände der Aminosäure unterhalb derer des korrespondierenden Esters liegen, wird annähernd eine Proportionalität der Energiebarrieren gefunden.

3.4 Temperaturabhängigkeit der Reaktionen verschiedener 1,3-Diketone mit OH-Radikalen

Die Substanzklasse der 1,3- oder auch β -Diketone besitzt eine große Bedeutung für die chemische Industrie. Allein die Produktion des einfachsten Vertreters 2,4-Pentandion (Acetylaceton, kurz AcAc) beträgt 10^4 t a^{-1} [129]. Hauptanwendungsbereiche bestehen im Einsatz als Intermediat in der Pharmaindustrie sowie bei der Herstellung von Herbiziden und Farbstoffen. Weitere wichtige Applikationen sind die Nutzung in Katalyse-Systemen und als Additiv in Treibstoffen sowie Schmiermitteln.

Die Nachbarschaft der beiden Carbonylgruppen stellt eine interessante Struktureinheit dar und führt zu einer Aktivierung der Methylen-Protonen. Das Diketon liegt deshalb im Gleichgewicht mit seinem tautomeren, konjugierten Enol vor. Charakteristisch für die Enolform ist eine resonanzstabilisierte, intramolekulare Wasserstoffbrücke zwischen den beiden Sauerstoff-Atomen.

Verschiedene theoretische Arbeiten bestimmten die Bindungsenergie der H-Brücke auf 12.5 kJ mol^{-1} , was etwa dem Doppelten einer gewöhnlichen H-Brücke entspricht [130, 131]. Bei Raumtemperatur liegt das Keto-Enol-Gleichgewicht für die Gasphase und die Flüssigkeit auf der Seite des Enols (95 % bzw. 80 %) [60, 61, 132–136]. Analoge Messungen des Keto-Enol-Gleichgewichts von 3-Methyl-2,4-Pentandion (Methylacetylaceton, kurz MeAcAc) ergeben für die Gasphase bzw. die Flüssigkeit einen Enolanteil von 50 % bzw. 30 % [134–137]. Zahlreiche Studien beschäftigen sich mit der Gleichgewichtslage in Lösung, wobei eine Zunahme der Polarität zu einem Anstieg des Anteils an Diketon führt [60, 138, 139]. NMR-Studien bestätigen zudem eine Destabilisierung der intramolekularen H-Brücke in protischen Lösungsmitteln [140].

In der Gasphase ist die Keto-Enol-Tautomerisierung ein sehr langsamer Prozess [133]. Verschiedene theoretische Studien untersuchten den Mechanismus und bestimmten die Aktivierungsenergie der Umwandlung auf etwa 60 kcal mol^{-1} [141–143]. Es zeigt sich jedoch, dass die Gegenwart von Wasser die Aktivierungsenergie der Reaktion deutlich verringert. Beispielsweise untersuchten Yamabe *et al.* den

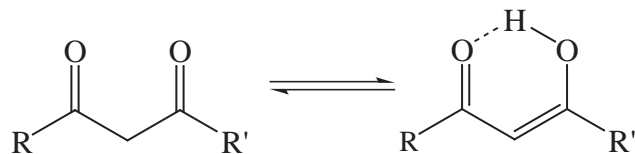


Abb. 3.25: Die Nachbarschaft zweier Carbonyl-Funktionen in β -Diketonen führt zu einer Aktivierung von C-H-Bindungen in α -Position. Es stellt sich ein tautomeres Gleichgewicht zwischen Diketo- und Enolform ein.

Einfluss kleiner H_2O -AcAc-Aggregate und fanden eine minimale Aktivierungsenergie für die Reaktion über den $(\text{H}_2\text{O})_2$ - $(\text{AcAc})_2$ -Cluster [144]. Die Barrierenhöhe entspricht hier 15 kcal mol^{-1} – also einem Viertel der Aktivierungsenergie der freien Spezies. Im Lauf der vergangenen Jahre rückte die Photochemie der β -Diketone, die lange Zeit vernachlässigt wurde, zunehmend in den Fokus der wissenschaftlichen Arbeiten. Das Gasphasenspektrum von Acetylaceton im ultravioletten Spektralbereich zeigt eine breite, strukturlose Absorptionsbande, die bei etwa 313 nm beginnt und ihr Maximum bei 270 nm erreicht [61]. Sie wird dem π - π^* -Übergang in den S_2 -Zustand des Enols zugeschrieben. Der angeregte Zustand ist extrem kurzlebig und zeigt keine Fluoreszenz [63, 145]. Es dominieren schnelle, strahlungslose Prozesse in tiefer liegende elektronische Zustände. Aus diesen Niveaus resultiert je nach Umgebung die Bildung von Enol-Isomeren ohne intramolekulare H-Brücken in Matrixisoliationsstudien [62, 146, 147] oder die Spaltung des Moleküls unter Bildung von OH-Radikalen in der Gasphase [63, 64, 145]. Die Zeitkonstante der Fragmentierung wurde von Xu *et al.* über schnelle Elektronen-Streuung auf 247 ps bestimmt [148].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Abbau von Acetylaceton und Methylacetylaceton durch OH-Radikale im Temperaturbereich von 64 bis 293 K untersucht. Auf Grund der großen Ähnlichkeit in ihrer Reaktivität werden zunächst die Ergebnisse beider Reaktionen vorgestellt und mit Literaturwerten verglichen. Im Anschluss erfolgt eine Diskussion der Daten für beide Reaktionen. In den Abbildungen 3.26 und 3.28 werden die zeitabhängigen Fluoreszenzsignale der OH-Radikale für die Acetylaceton und Methylacetylaceton angeführt. Typische Auftragungen zur Bestimmung der Geschwindigkeitskoeffizienten zweiter Ordnung zeigen die Abbildungen 3.27 und 3.29. Sie verdeutlichen die schlechtere Signalqualität für die Untersuchung des MeAcAc-Systems im Vergleich zum Acetylaceton. Zurückzuführen ist dies un-

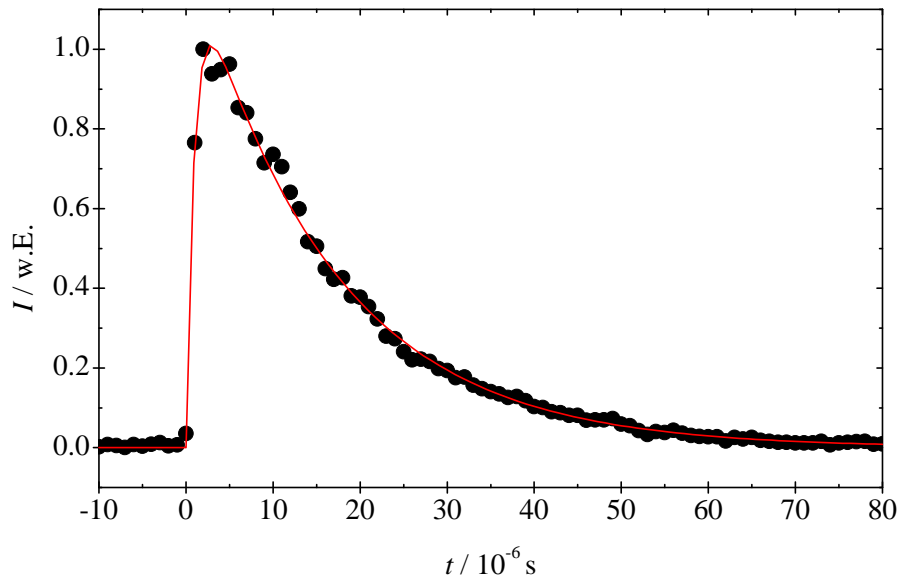


Abb. 3.26: Zeitabhängiges Fluoreszenzsignal von OH bei der Reaktion mit Acetylaceton: $\rho_{ges} = 7.3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $T = 64 \text{ K}$, $\rho_{AcAc} = 4.6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

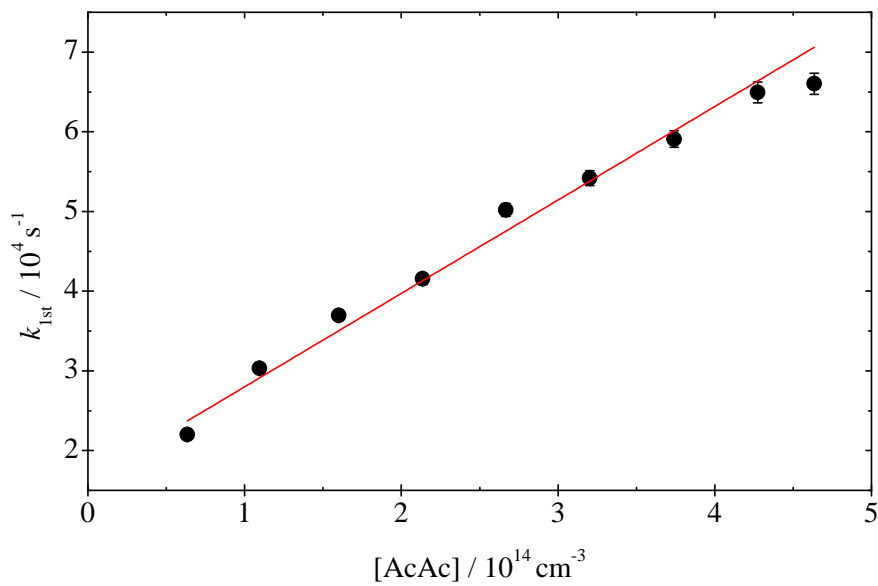


Abb. 3.27: Auftragung des Geschwindigkeitskoeffizienten pseudo-erster Ordnung gegen die Acetylaceton-Konzentration mit $k_{2nd} = 1.2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ bei $\rho_{ges} = 7.3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $T = 64 \text{ K}$.

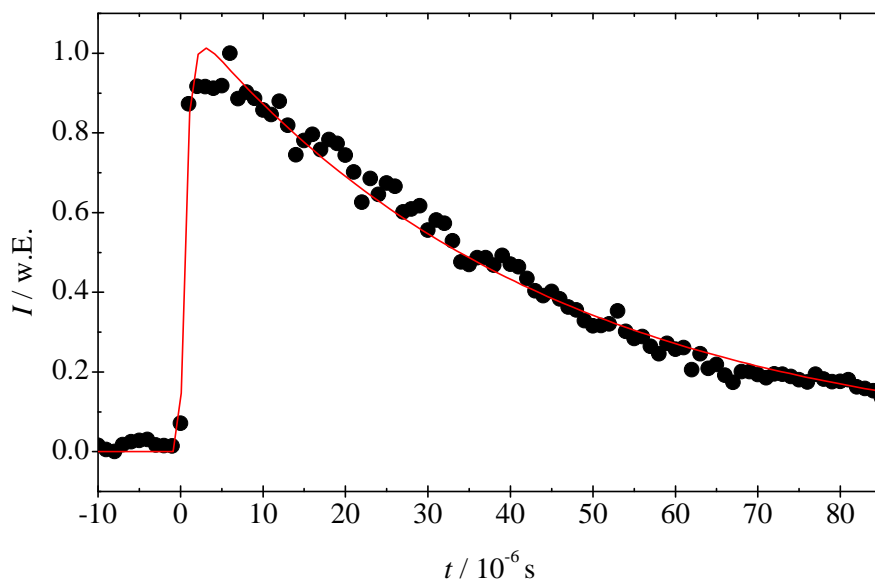


Abb. 3.28: Zeitabhängiges Fluoreszenzsignal von OH bei der Reaktion mit 3-Methylacetylaceton: $\rho_{ges} = 1.1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $T = 89 \text{ K}$, $\rho_{MeAcAc} = 7.9 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

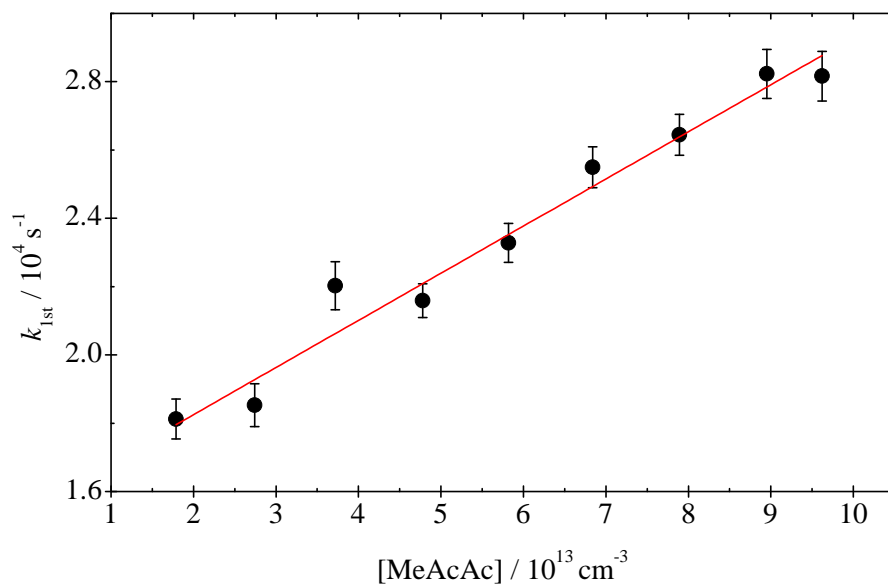


Abb. 3.29: Auftragung des Geschwindigkeitskoeffizienten pseudo-erster Ordnung gegen die 3-Methylacetylaceton-Konzentration mit $k_{2nd} = 1.3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ bei $\rho_{ges} = 1.1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $T = 89 \text{ K}$.

ter anderem auf die unterschiedlichen Gleichgewichtskonzentrationen des Diketons und des Enols der beiden Substanzen. Nur die Enolformen absorbieren bei der verwendeten Anregungswellenlänge und werden unter Bildung von OH-Radikalen photolysiert. In dieser Arbeit wird davon ausgegangen, dass die Zusammensetzungen der verwendeten Reaktandmischungen dem jeweiligen Tautomeren-Gleichgewicht in der Flüssigkeit entsprechen, somit 80 % des Enols für Acetylaceton und 30 % für Methylacetylaceton. Dies hängt mit dem Anreicherungsprozess der Gasmischung in einem mit dem flüssigen Reaktand gefüllten Sättiger zusammen (siehe Abschnitt 2.5.1). In der Gasphase verhindert die hohe Schwellenenergie der Tautomerisierung die Einstellung des Gleichgewichts der Systeme. Holloway *et al.* bestimmten die Halbwertszeit für die Equilibrierung von Methylacetylaceton bei Raumtemperatur auf etwa 10 h [149]. Abgesehen von dem geringen Enolanteil des Methylacetylacetons führt auch der geringe Dampfdruck zu einer Verschlechterung des Signals. Die Untersuchungen erfolgen über einen sehr viel kleineren Konzentrationsbereich ($p_{0,MeAcAc} = 1.2 \text{ mbar}$ bzw. $p_{0,AcAc} = 9.0 \text{ mbar}$). Der zeitliche Verlauf des Fluoreszenzsignals zeigt kein abweichendes Verhalten von den anderen in dieser Arbeit untersuchten Reaktionen.

Die Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten für die Reaktion von Acetylaceton ist in Abbildung 3.30 dargestellt. Tabelle 3.7 gibt die Ergebnisse in einer komprimierten Form wieder. Im untersuchten Temperaturbereich steigt der Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion mit abnehmender Temperatur an. Im Vergleich zu den bestehenden Literaturdaten ist der Raumtemperaturwert dieser Arbeit etwa einen Faktor drei geringer [149–151]. Auch die beobachtete Temperaturabhängigkeit weist eine wesentlich schwächere Ausprägung auf als die Extrapolationen der Ergebnisse von Bell *et al.* und Zhou *et al.* zwischen 285 und 310 K andeuten. Allerdings scheint der Anstieg des Geschwindigkeitskoeffizienten, der von den beiden anderen Arbeitsgruppen beobachtet wurde, für den kleinen Temperaturbereich der Messungen unwahrscheinlich hoch zu sein.

Für das MeAcAc-Reaktionssystem sind die Ergebnisse in Form einer Arrhenius-Auftragung in Abbildung 3.31 gezeigt und in Tabelle 3.8 zusammengefasst. Die Reaktion zeigt eine ähnliche Temperaturabhängigkeit wie sie auch für Acetylaceton beobachtet wird. Allerdings nehmen die Geschwindigkeitskoeffizienten im Mittel

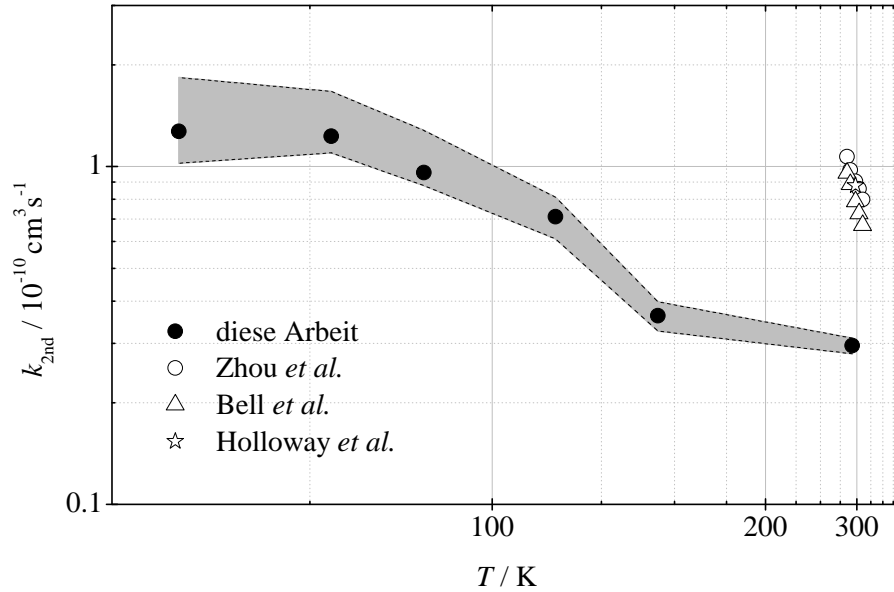


Abb. 3.30: Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten für die Reaktion zwischen Acetylaceton und OH im Vergleich zu den Daten von Zhou *et al.* [151], Bell *et al.* [150] und Holloway *et al.* [149]. Der grau unterlegte Bereich stellt den Fehler der Messergebnisse dar, der sich aus dem statistischen Fehler und einem abgeschätzten, systematischen Fehler ergibt, hervorgerufen durch Konkurrenzprozesse.

Tab. 3.7: Zusammenfassung der Ergebnisse der Reaktion von Acetylaceton mit OH.

Düse	T [K]	ρ [10^{17} cm^{-3}]	k_{2nd} [$10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$]	Δk_{2nd} [$10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$]	Anzahl der Messungen
Strömungsrohr	293	3.3	0.30	$0.28 \leq k_{2nd} \leq 0.31$	5
M211E17	143	1.2	0.36	$0.33 \leq k_{2nd} \leq 0.40$	4
M27T5	113	0.66	0.71	$0.61 \leq k_{2nd} \leq 0.81$	8
M351E17	89	1.1	0.96	$0.88 \leq k_{2nd} \leq 1.28$	10
M408E16	77	1.0	1.23	$1.10 \leq k_{2nd} \leq 1.67$	5
M508E16	64	0.73	1.27	$1.02 \leq k_{2nd} \leq 1.83$	9

3.4 DIE REAKTIONEN VON 1,3-DIKETONEN MIT OH

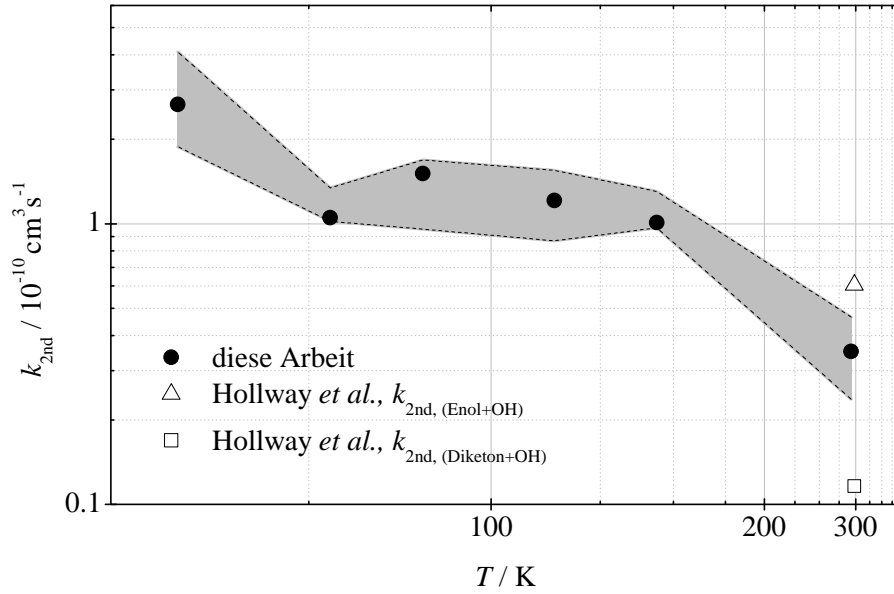


Abb. 3.31: Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten für die Reaktion zwischen 3-Methylacetylacetone und OH im Vergleich zu den Daten von Hollway *et al.* [149]. Der grau unterlegte Bereich stellt den Fehler der Messergebnisse dar, der sich aus dem statistischen Fehler und einem abgeschätzten, systematischen Fehler ergibt, hervorgerufen durch Konkurrenzprozesse.

Tab. 3.8: Zusammenfassung der Ergebnisse der Reaktion von 3-Methylacetylacetone mit OH.

Düse	T [K]	ρ [10^{17} cm^{-3}]	k_{2nd} [$10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$]	Δk_{2nd} [$10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$]	Anzahl der Messungen
Strömungsrohr	293	3.3	0.35	$0.24 \leq k_{2nd} \leq 0.47$	7
M211E17	143	1.2	1.01	$0.97 \leq k_{2nd} \leq 1.30$	3
M27T5	113	0.66	1.21	$0.87 \leq k_{2nd} \leq 1.55$	7
M351E17	89	1.1	1.51	$0.96 \leq k_{2nd} \leq 1.68$	6
M408E16	77	1.0	1.05	$1.02 \leq k_{2nd} \leq 1.34$	3
M508E16	64	0.73	2.66	$1.88 \leq k_{2nd} \leq 4.10$	7

doppelt so hohe Werte an. Ein Vergleich mit bestehenden Literaturdaten ist nur unter Vorbehalt möglich, da sich die hier vorgestellten Ergebnisse auf die Reaktion eines Tautomerengemisches beziehen, während Holloway *et al.* die Reaktionen des Diketons und des Enols getrennt untersuchten. Der Geschwindigkeitskoeffizient bei Raumtemperatur dieser Arbeit liegt zentral zwischen den Literaturwerten ($k_{2nd,Enol} = 6.06 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ bzw. $k_{2nd,Diketon} = 1.16 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) [149].

Die Geschwindigkeitskoeffizienten beider Reaktionssysteme zeigen bei 300 K im Bereich von 100 bis 300 torr keine Abhängigkeit vom Druck bei der Verwendung von Helium als Badgas und befinden sich im Hochdruckbereich [149]. Die in dieser Arbeit verwendeten Drücke der Raumtemperaturmessungen sind eine Größenordnung geringer, bei 10 torr. Es besteht die Möglichkeit, dass sich die Reaktion des Acetylacetons bei diesen Bedingungen im Fall-Off-Bereich befindet und dementsprechend langsamer ist. Allerdings weisen die Ergebnisse des Methylacetylacetons trotz der geringeren Drücke eine befriedigende Übereinstimmung mit bestehenden Daten auf. Zwar führt eine Zunahme der Systemgröße von Acetylaceton zu Methylacetylaceton (durch Substitution eines H-Atoms durch eine CH_3 -Gruppe) dazu, dass sich der Hochdruckbereich der ablaufenden Reaktionen bereits bei geringeren Drücken einstellt [152], allerdings erklärt die unterschiedliche Druckabhängigkeit der Reaktionen vermutlich nicht das deutlich unterschiedliche Verhalten der Ergebnisse für die beiden untersuchten β -Diketone im Kontext zu den Literaturdaten.

Wie bereits verdeutlicht, setzt sich die Reaktandmischung anteilig aus der Diketoform und dem Enol zusammen, da auf Grund der hohen Schwellenenergie der Tautomerisierung die Gleichgewichtslage der Flüssigkeit bestehen bleibt. Beide Tautomere unterscheiden sich in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften und zeigen entsprechend eine deutliche Varianz der Reaktivität gegenüber OH-Radikalen [149–151]. Es bestehen die in Abbildung 3.25 dargestellten unterschiedlichen Reaktionskanäle: Das Enol kann über Addition des OH-Radikals an die C=C-Doppelbindung (I) und die H-Abstraktion an der CH_3 -Gruppe (II) reagieren. Für das Diketon besteht die Möglichkeit der H-Abstraktion an der CH_2 - (III) sowie den CH_3 -Gruppen (IV) (siehe Abbildung 3.32). Ferner kann Methylacetylaceton über H-Abstraktion an der CH_3 -Gruppe in β -Position zu den Carbonyl-Gruppen reagie-

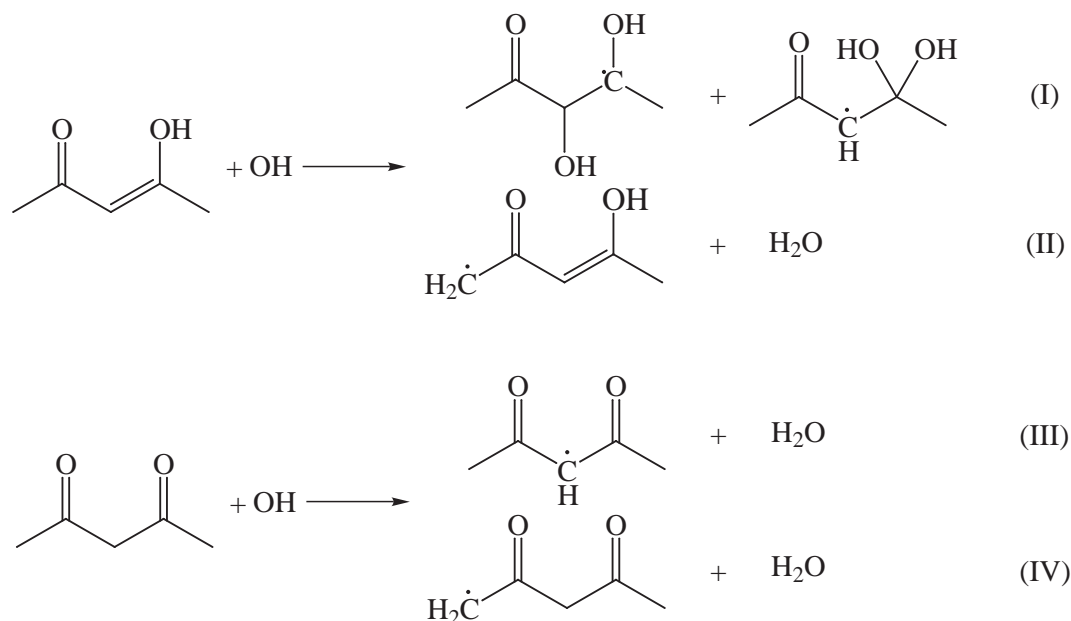


Abb. 3.32: Reaktionskanäle der Enol- und der Diketoform von Acetylacetone

ren. Die gemessenen Geschwindigkeitskoeffizienten ergeben sich aus der Summe der relativen Anteile der Reaktionskanäle des Enols und des Diketons [151].

Produktstudien weisen darauf hin, dass die Addition des OH-Radikals an die C=C-Doppelbindung für das Enol dominiert und in Analogie zu anderen Additionsreaktionen von OH-Radikalen an unsubstituierte C-C-Mehrfachbindungen eine negative Temperaturabhängigkeit aufweist [151]. Die Ergebnisse dieser Arbeit sind, bezogen auf den Temperaturverlauf und die Größenordnung der Geschwindigkeitskoeffizienten, der OH-Addition an die C=C-Doppelbindung des Propens ähnlich [45, 46]. Allerdings stellt sich die Frage, ob dieser Vergleich überhaupt eine gewisse Aussagekraft trägt, da er nur auf der Analogie des Reaktionsschrittes, jedoch in untergeordneter Weise einer Ähnlichkeit der Struktur der Moleküle beruht. Im Gegensatz dazu gelten H-Abstraktion in α -Position zu einer einzelnen Carbonylgruppe als vergleichsweise langsame Prozesse, wie beispielsweise ein Vergleich der Reaktion von Aceton mit OH-Radikalen zeigt, die bei 298 K einen Geschwindigkeitskoeffizienten von $1.56 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ besitzt [144, 153]. Hingegen nimmt die Reaktivität in β -Position gewöhnlich zu [154]. Beide Abstraktionsreaktionen verlaufen über

die Bildung eines präreaktiven Komplexes, der über eine H-Brücke zwischen dem OH-Radikal und der Carbonylgruppe gebildet wird. Der relativ kleine Geschwindigkeitskoeffizient des Acetons bei Raumtemperatur deutet an, dass die Reaktion über eine kleine Energiebarriere verfügt und folglich mit abnehmender Temperatur an Einfluss verliert [155]. In Gegenwart einer zweiten Carbonylgruppe in α -Position verändert sich die Reaktivität bezüglich der C-H-Abstraktion jedoch beträchtlich. Eine Gegenüberstellung der Geschwindigkeitskoeffizienten des Diketons von 3-Methylacetylaceton und 3,3-Dimethylacetylaceton, das ausschließlich in der Diketoform existieren kann, verdeutlicht dies ($k_{2nd,MeAcAc} = 1.17 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ bzw. $k_{2nd,Me_2AcAc} = 0.09 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) [156]. Allerdings bestehen bisher keine Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit der H-Abstraktion. Die Gegenüberstellung der beiden Reaktionssysteme zeigt zudem, dass Reaktionen der verschiedenen CH_3 -Gruppen nur von untergeordneter Bedeutung sind.

Im Gegensatz zu den Untersuchungen anderer Arbeitsgruppen gehen wir davon aus, dass bei der Reaktion des Acetylacetons ein signifikanter Anteil des Diketons anwesend ist. Der in dieser Arbeit bestimmte Geschwindigkeitskoeffizient erscheint infolge der geringeren Reaktionsgeschwindigkeit der Diketoform etwas kleiner. Allerdings sollte dieser Fehler maximal zu einem Abfall des Geschwindigkeitskoeffizienten um 15 % führen, entsprechend dem Anstieg des Enolanteils nach Equilibrierung in der Gasphase.

Auch die in dieser Arbeit beobachtete, höhere Reaktivität des Methylacetylacetons widerspricht ersten Erwartungen, da der Anteil des langsamer reagierenden Diketons in der Reaktandmischung höher ist als für Acetylaceton. Dies sollte zu einer Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit des Tautomerengemisches von Methylacetylaceton führen, ließe sich aber eventuell auf das größere Molekül zurückführen – entsprechend der Diskussion zur Druckabhängigkeit.

In weiterführenden Messungen konnte entlang des Gasstrahls eine Veränderung der OH-Ausbeute nach Photolyse des Vorläufermoleküls beobachtet werden. Diese Dynamik wurde zusätzlich in Anwesenheit geringer Mengen Wasser untersucht. Eine genauere Beschreibung der Messungen und der Ergebnisse zu diesem Effekt sind im Anhang A zu finden. Die Veränderung der Signalintensität entspricht einer proportionalen Änderung der OH-Konzentration im Verlauf der Expansion. Hierdurch

ergibt sich ein Einfluss auf die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit. So führt ein Anstieg der OH-Konzentration mit zunehmender Entfernung zwischen Düse und Detektionspunkt dazu, dass der experimentell bestimmte Geschwindigkeitskoeffizient zu kleine Werte annimmt, ein Abfall hingegen verursacht eine Überschätzung des Geschwindigkeitskoeffizienten. Allerdings zeigen die Auftragungen der Fluoreszenzintensität für die Reaktion des OH mit den β -Diketonen unter Bedingungen pseudo-erster Ordnung keine Auffälligkeiten und sind denen der anderen in dieser Arbeit untersuchten Substanzen ähnlich. Auch die Temperaturabhängigkeit der Reaktion weist nicht auf konkurrierende Prozesse hin. Da der Einfluss dieser Dynamik auf die Reaktionskinetik klein zu sein scheint, wird der systematische Fehler auf 25 % des Absolutwertes abgeschätzt. Der Gesamtfehler ergibt sich aus der Summe des statistischen und des systematischen Fehlers. Es resultiert ein unsymmetrischer Fehlerbereich, der in den Abbildungen 3.30 und 3.31 grau hinterlegt dargestellt wird.

Es bestehen verschiedene Erklärungsansätze für die beobachtete Dynamik der OH-Produktion entlang des Gasstrahls, von denen einige in der Folge diskutiert werden. Unter anderem kann eine Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeute für die OH-Produktion sowie des mittleren Absorptionsquerschnittes der Reaktionsmischung bei der zur Photolyse verwendeten Wellenlänge zu einer Veränderung der OH-Ausbeute führen. Damit der Effekt in Erscheinung tritt, muss der Prozess ausreichend schnell sein und auf der untersuchten Zeitskala von maximal etwa $100 \mu\text{s}$ bei den verwendeten Reaktionsbedingungen stattfinden. Eine mögliche Ursache für die Veränderung des mittleren Absorptionsquerschnittes der Reaktandmischung ist die Veränderung des Verhältnisses der Tautomeren. So nimmt der Gleichgewichtsanteil der Enolform, die als Vorläufermolekül dient, mit abnehmender Temperatur zu und würde somit zu einem Anstieg des Signals führen. Allerdings verhindert die hohe Schwellenenergie von 60 kcal mol^{-1} die Equilibrierung des Tautomerengemisches und findet unter den verwendeten Reaktionsbedingungen nicht statt [141–143]. In kryogenen Matrizen konnten durch UV-Anregung des Enols von Acetylaceton verschiedene Enol-Konformere ohne intramolekulare H-Brücke nachgewiesen werden. Ihr UV-Absorptionsspektrum unterscheidet sich stark von dem des chelatisierten Enol-Rotamers [62, 147]. Das Maximum der zur Photolyse verwendeten UV-Bande (π - π^* -Übergang) verschiebt sich in Abwesenheit der intramolekularen H-Brücke um

bis zu 35 nm hin zu geringeren Wellenlängen. Die gebildeten Konformere weisen eine geringere Stabilität auf als das über eine intramolekulare H-Brücke gebundene Rotamer. Sie existieren nur bei hohen Temperaturen und können somit nicht die Veränderung der OH-Produktion im Verlauf der Gasexpansion erklären. Ferner zeigen die Untersuchungen in den kryogenen Matrizen keine Veränderung der π - π^* -Bande, beispielsweise durch eine Zunahme der Schwingungsstruktur. Ein Einfluss auf die Dynamik der OH-Produktion ist zudem nur zu erwarten, wenn die thermische Equilibrierung des Vorläufermoleküls auf einer Zeitskala im Mikrosekundenbereich verläuft. Wegen der vergleichsweise hohen Stoßzahl in der Expansion kann davon ausgegangen werden, dass bereits am Ausgang der Düsen ein thermisches Ensemble besteht. Die verschiedenartigen Einflüsse können daher die uneindeutige Tendenz des Signalverlaufs bei unterschiedlichen Messbedingungen nicht begründen.

Von verschiedenen anderen Systemen ist ein Einfluss durch Clusterbildung auf die spektroskopischen Eigenschaften der unkomplexierten Moleküle bekannt. Die Komplexierung kann zudem die Spaltung des Vorläufermoleküls behindern und so die Quantenausbeute im Vergleich zur freien Spezies reduzieren, ähnlich wie auch die Einbettung in eine Matrix die Fragmentierung der β -Diketone verhindert [62, 147]. Die Clusterbildung hängt unter anderem von der Temperatur, der Gasdichte und dem Grad der Übersättigung der Gasmischung mit der aggregierenden Spezies ab. Außerdem besitzt die Abkühlungsrate der Expansion, die mit dem Durchmesser des Düsenhalses skaliert, Einfluss auf den Kondensationsprozess. Für große Düsen – und damit langsamere Expansionen – nimmt der Grad der Unterkühlung der Gasmischung ab. Im Gasstrahl führt dies tendenziell zu einer früher einsetzenden Clusterbildung [157].

Ferner wurden Untersuchungen des Einflusses von H_2O auf die Dynamik der OH-Bildung entlang des Düsenstrahls analysiert. Die Gegenwart von Wasser führt grundsätzlich zu einer Verringerung des Signalanstiegs bzw. zu einem deutlichen Abfall der OH-Ausbeute mit zunehmender Entfernung von Düsenausgang und Detektionsoptik. Es liegt nahe, dass H-Brücken-gebundene Cluster zu einer Veränderung des Absorptionsverhaltens der β -Diketone führen, ähnlich wie sie für die unterschiedlichen, nicht chelatisierten Konformere des Acetylacetons beobachtet wird.

Der größte Effekt auf die OH-Ausbeute in Gegenwart von H₂O zeigt sich für Acetylaceton bei einer Temperatur von $T = 89$ K und einer Gasdichte von $\rho_{ges} = 1.1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (siehe Abbildung A.5). Unter diesen Reaktionsbedingungen sollte daher der Einfluss von 1.3 % H₂O auf den Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion des Acetylacetons mit OH-Radikalen untersucht werden. Für den Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion ergibt sich ein Wert von $k_{2nd,H_2O} = 8.86 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, was nur geringfügig weniger ist als die entsprechende Reaktionsgeschwindigkeit ohne Wasser. Wie bereits beschrieben führt die Verringerung der OH-Ausbeute entlang des Düsenstrahls dazu, dass der Geschwindigkeitskoeffizient der bimolekularen Reaktion zu hoch bestimmt wird. Der Einfluss von Wasser auf die Reaktionsgeschwindigkeit scheint daher gewissermaßen durch die hier beschriebene Dynamik „maskiert“ zu sein. Es wäre daher interessant den Effekt unter Verwendung eines anderen Vorläufers für OH-Radikale zu untersuchen.

Die vorgestellten Ergebnisse verdeutlichen, dass die Verwendung von β -Diketonen als Vorläufermolekül für die Generierung von OH-Radikalen über einen großen Temperaturbereich nur unter Einschränkungen geeignet ist. Verschiedene Prozesse können zu einer Veränderung der OH-Ausbeute entlang des Düsenstrahls führen und beeinflussen die Messungen der bimolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten der OH-Radikale. Diese sekundären Prozesse können – wie für das Reaktionssystem von Acetylaceton gezeigt wurde – einen durch Wasser hervorgerufenen Effekt auf die Reaktionskinetik überdecken. Der Signalverlauf zur Bestimmung der Geschwindigkeitskoeffizienten pseudo-erster Ordnung sowie die Temperaturabhängigkeit der Reaktion zeigen jedoch keine Auffälligkeiten. Der konkurrierende Prozess scheint nur geringen Einfluss auf die kinetischen Messungen der bimolekularen Reaktion zu besitzen. Um die Größe des Fehlers zu quantifizieren und die beobachteten Effekte besser zu verstehen, sind zusätzliche Messungen unter Verwendung anderer Vorläuferspezies notwendig.

Kapitel 4

Ausblick

Seit langem ist der Einfluss von heterogenen Prozessen auf die Chemie der Atmosphäre Gegenstand der wissenschaftlichen Diskussion. Bekanntestes Beispiel bilden wohl die Reaktionen an der Oberfläche von Aerosolpartikeln in polaren Stratosphärenwolken, die eine entscheidende Bedeutung für die Entstehung des Ozonlochs über der Antarktis besitzen. Für die Untersuchung heterogener Prozesse bestehen Planungen den experimentellen Aufbau um eine Clusterquelle zu erweitern und so Reaktionen an Clustern definierter Größe zu untersuchen.

Das Messprinzip der laserinduzierten Fluoreszenz von Hydroxylradikalen, das in dieser Arbeit Verwendung findet, zeichnet sich durch eine sehr geringe Nachweisgrenze der Radikalspezies aus. Allerdings ist der Informationsgehalt des Messsignals sehr eingeschränkt, da nur der zeitliche Verlauf der OH-Konzentration wiedergegeben wird. Sofern mehrere Reaktionskanäle konkurrieren, lassen sich keine direkten Informationen über die Produktverteilung ziehen. Es erscheint angeraten den Messaufbau um ein Massenspektrometer zu erweitern. Durch die Untersuchung der Produktverteilung ließen sich wesentliche Erkenntnisse über Reaktionsmechanismen erlangen. Der Arbeitsgruppe Leone gelang es, diese Methode in die Untersuchung von Reaktionen zwischen neutralen-Spezies zu implementieren [158]. Eine andere leistungsfähige Methode zur Untersuchung kleiner Substanzkonzentrationen ist die Cavity-Ring-Down-Spektroskopie, die ebenfalls als Zusatz zu der bestehenden Detektionsanordnung angedacht ist. Diese spektroskopische Methode ermöglicht zudem die Detektion schwach gebundener Komplexe entlang des Düsenstrahls,

sofern diese eine ausreichende Lebensdauer besitzen. In Bezug auf die Untersuchungen in Gegenwart von Wasser, kann diese Methode daher interessante, neue Erkenntnisse liefern. Wie im Rahmen dieser Arbeit verdeutlicht, hängt die Größe des Einflusses von Wasser auf die Reaktionskinetik entscheidend von der Konzentration des in Clustern gebundenen Reaktanden ab (siehe 3.1.2). Außerdem eröffnet die Cavity-Ring-Down-Spektroskopie die Perspektive, Untersuchungen von anderen Kondensationsprozessen vorzunehmen. Die Kondensation der Reaktanden tritt in den herkömmlichen Untersuchungen als unerwünschte Nebenreaktion auf und führt zu einem Abfall des Geschwindigkeitskoeffizienten pseudo erster Ordnung bei tiefen Temperaturen und hohen Reaktandkonzentrationen. Aggregationsprozesse spielen in der Atmosphärenchemie eine wichtige Rolle als Zwischenschritt bei der Entstehung von Aerosolen und wurden bereits mehrfach in Lavaldüsenexpansionen untersucht [159, 160].

Die Dichte in Lavaldüsenexpansionen lässt sich über einen Bereich von etwa $1 \cdot 10^{16} - 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ variieren. Die Konstruktion neuer Düsen, die bei definierter Temperatur einen gewissen Druckbereich abdecken, ermöglicht die Messung der Druckabhängigkeit von chemischen Prozessen [21]. Damit können deutlich tiefere Temperaturen als 60 K erreicht werden. Diese Messungen können wichtige Informationen über den molekularen Mechanismus von Reaktionen liefern.

Wie in Abschnitt 3.4 beschrieben, tritt bei der Verwendung der β -Diketone im Verlauf des Gasstrahls eine Veränderung der OH-Ausbeute auf, die zu einer systematischen Abweichung des bimolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten führt. Um diesen Effekt zu quantifizieren und besser zu verstehen, sollten Messungen mit anderen Vorläufermolekülen durchgeführt werden.

Anhang A

Dynamik von 1,3-Diketonen entlang des Düsenstrahls

Bei der Verwendung von Acetylaceton und 3-Methylacetylaceton als Vorläufermolekül für die Generierung von OH-Radikalen zeigte sich, bei konstanter zeitlicher Verzögerung zwischen Photolyse und Fluoreszenzanregung, eine Veränderung der Fluoreszenzintensität entlang des Düsenstrahls. Ferner wurde der Einfluss von Wasser auf den Signalverlauf ermittelt.

Die Untersuchungen der Dynamik der β -Diketone verwendeten nicht das in Abschnitt 2 beschriebene Prinzip des optischen Pumpens mit zeitlich variabler Fluoreszenzanregung. Hier führte der schnelle Abkühlungsprozess durch die adiabatische Expansion zur Auslenkung aus der Gleichgewichtslage des Systems. Der Abfrageprozess beinhaltete die Photolyse des Vorläufermoleküls mit anschließender Detektion der OH-Radikale über laserinduzierte Fluoreszenz bei konstanter Verzögerungszeit zwischen den Laserpulsen. Die Messungen erfolgten durch Variation der Entfernung zwischen Düsenausgang und der Detektionsoptik mit einer Schrittgröße von 1 mm, wobei der Abstand mit der Reaktionszeit skaliert.

Wie bereits in Abschnitt 2.5.2 beschrieben stehen β -Diketone in einem dynamischen Gleichgewicht mit ihren tautomeren Enolen, die im Gegensatz zu den Diketonen bei Raumtemperatur eine starke, strukturlose Absorptionsbande mit einem Absorptionsmaximum um 270 nm aufweisen [61, 62]. Die Anregung ist verbunden

mit einer Photolyse des Moleküls unter Bildung von OH-Radikalen [63,64]. Die OH-Ausbeute der Gasmischung wurde mit konstanter Zeitverzögerung von $3\ \mu\text{s}$ nach der Photolyse durch laserinduzierte Fluoreszenz ($Q_1(1)$ -Linie der $(0 \rightarrow 0)$ -Bande des $A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$ elektronischen Übergangs) detektiert. Für ein besseres Signal/Rausch-Verhältnis erfolgte die Fluoreszenzanregung im gleichen Wellenlängenbereich wie die Fluoreszenzdetektion. Für die Auswertung wurde der reine Streulichtanteil separat bestimmt und vom Primärsignal subtrahiert.

Die photochemische Spaltung erzeugte OH-Radikale in einer nicht-Gleichgewichtspopulation. Um Effekte von Nebenprozessen wie der Rotationsrelaxation auf den Signalverlauf auszuschließen, erfolgte die Fluoreszenzanregung aus verschiedenen Rotationszuständen des Schwingungsgrundzustands der OH-Radikale. Ebenso wurde der Einfluss von Verzögerungszeiten zwischen $10\ \text{ns}$ und $3\ \mu\text{s}$ analysiert, wobei ersteres ein Maß für die Primärausbeute und letzteres ein Maß für die thermisch equilibrierte Besetzung des betrachteten OH-Rotationszustands darstellt. Vorläufige Untersuchungen deuten darauf hin, dass beide Effekte keinen Einfluss auf den Signalverlauf ausüben. Vergleichbare Messungen unter Verwendung von H_2O_2 , dem anderen in dieser Arbeit verwendeten OH-Vorläufer, zeigten ein konstantes Fluoreszenzsignal entlang der Expansionsachse. Auch eine mögliche Veränderung der Umgebungsbedingungen auf den Signalverlauf ist daher auszuschließen.

Aufgrund der verwendeten Messgeometrie weisen die erhaltenen Daten Fehler auf und erscheinen erst ab einem gewissen Bereich vertrauenswürdig. Dieser Intervall kann jedoch zur Abschätzung des Einflusses der Dynamik dienen und ist deshalb in den Abbildungen grau hinterlegt dargestellt.

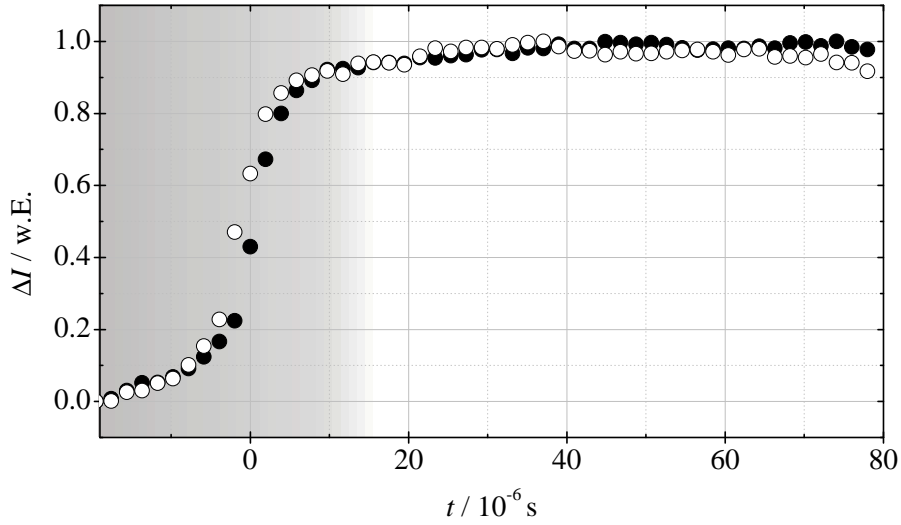


Abb. A.1: Acetylacetone Photolyse – OH-Fluoreszenzsignal in Abhängigkeit von der Verweilzeit in der Expansion (bei konstanter Verzögerung zwischen Photolyse und Fluoreszenzanregung): $\rho_{ges} = 1.2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $T = 143 \text{ K}$. Messungen ohne Wasser (●): $\rho_{AcAc} = 2.9 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Messungen in Gegenwart von Wasser (○): $\rho_{AcAc} = 2.6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $\rho_{H_2O} = 1.8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

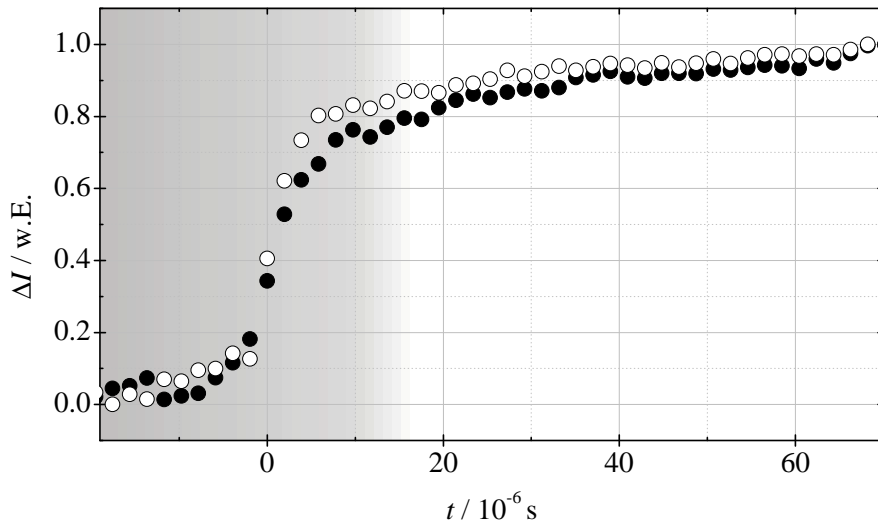


Abb. A.2: 3-Methylacetylacetone Photolyse – OH-Fluoreszenzsignal in Abhängigkeit von der Verweilzeit in der Expansion (bei konstanter Verzögerung zwischen Photolyse und Fluoreszenzanregung): $\rho_{ges} = 1.2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $T = 143 \text{ K}$. Messungen ohne Wasser (●): $\rho_{MeAcAc} = 1.0 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Messungen in Gegenwart von Wasser (○): $\rho_{MeAcAc} = 7.8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $\rho_{H_2O} = 8.6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

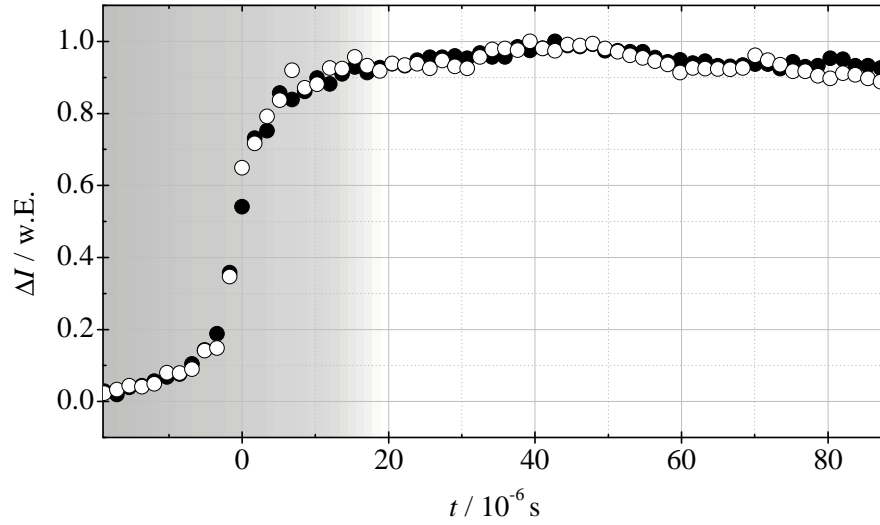


Abb. A.3: Acetylacetone Photolyse – OH-Fluoreszenzsignal in Abhängigkeit von der Verweilzeit in der Expansion (bei konstanter Verzögerung zwischen Photolyse und Fluoreszenzanregung): $\rho_{ges} = 6.6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $T = 113 \text{ K}$. Messungen ohne Wasser (●): $\rho_{AcAc} = 2.3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Messungen in Gegenwart von Wasser (○): $\rho_{AcAc} = 1.51 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $\rho_{H_2O} = 9.5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

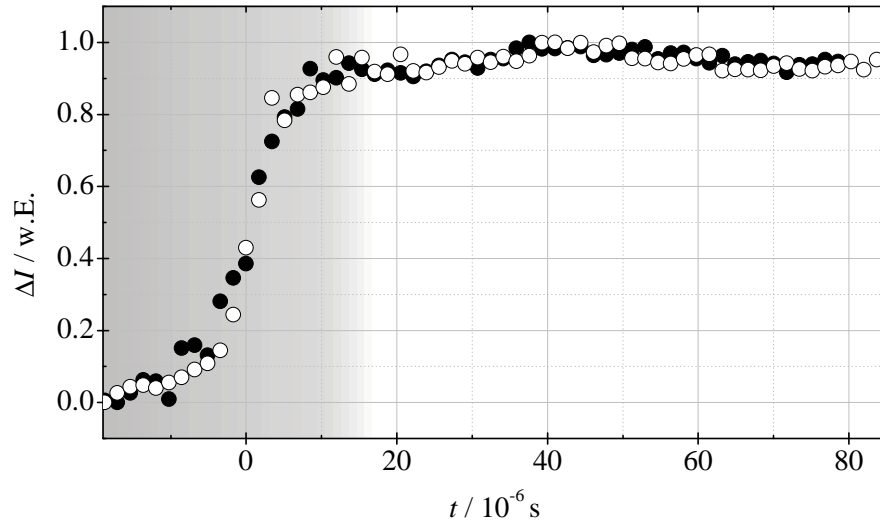


Abb. A.4: 3-Methylacetylacetone Photolyse – OH-Fluoreszenzsignal in Abhängigkeit von der Verweilzeit in der Expansion (bei konstanter Verzögerung zwischen Photolyse und Fluoreszenzanregung): $\rho_{ges} = 6.6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $T = 113 \text{ K}$. Messungen ohne Wasser (●): $\rho_{MeAcAc} = 5.7 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Messungen in Gegenwart von Wasser (○): $\rho_{MeAcAc} = 4.7 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $\rho_{H_2O} = 4.2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

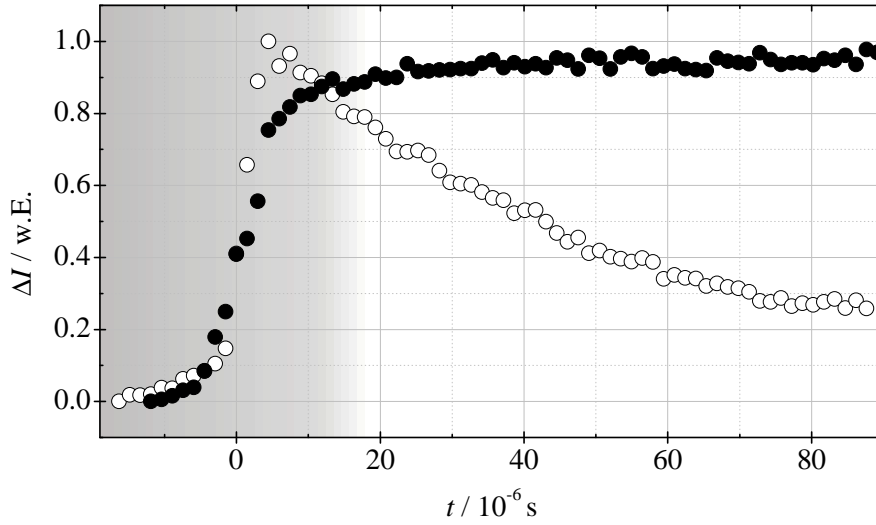


Abb. A.5: Acetylacetone Photolyse – OH-Fluoreszenzsignal in Abhängigkeit von der Verweilzeit in der Expansion (bei konstanter Verzögerung zwischen Photolyse und Fluoreszenzanregung): $\rho_{ges} = 1.1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $T = 89 \text{ K}$. Messungen ohne Wasser (●): $\rho_{AcAc} = 2.4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Messungen in Gegenwart von Wasser (○): $\rho_{AcAc} = 2.3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $\rho_{H_2O} = 1.6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

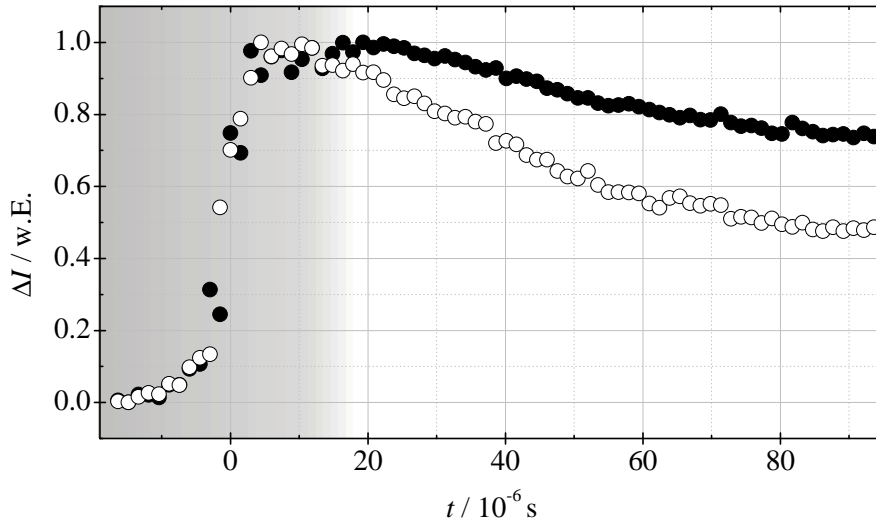


Abb. A.6: 3-Methylacetylacetone Photolyse – OH-Fluoreszenzsignal in Abhängigkeit von der Verweilzeit in der Expansion (bei konstanter Verzögerung zwischen Photolyse und Fluoreszenzanregung): $\rho_{ges} = 1.1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $T = 89 \text{ K}$. Messungen ohne Wasser (●): $\rho_{MeAcAc} = 9.5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Messungen in Gegenwart von Wasser (○): $\rho_{MeAcAc} = 7.8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $\rho_{H_2O} = 6.6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

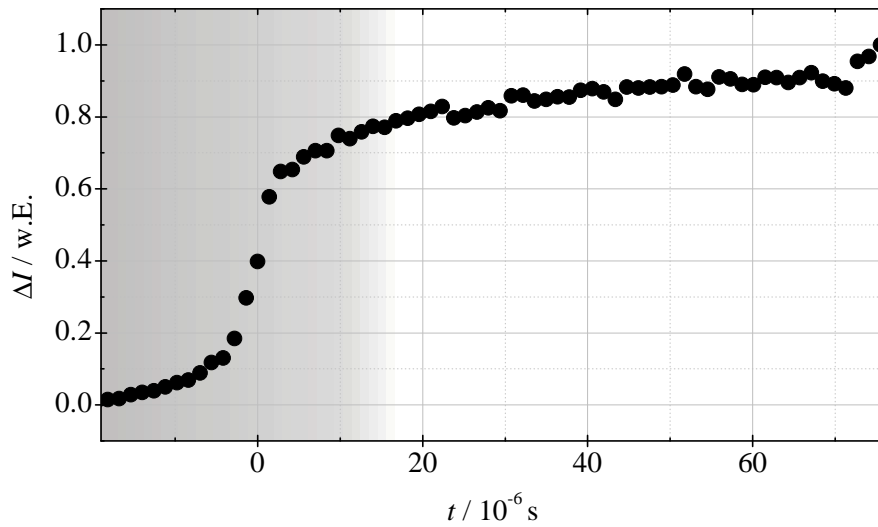


Abb. A.7: Acetylacetone Photolyse – OH-Fluoreszenzsignal in Abhängigkeit von der Verweilzeit in der Expansion (bei konstanter Verzögerung zwischen Photolyse und Fluoreszenzanregung): $\rho_{ges} = 1.0 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $T = 77 \text{ K}$, $\rho_{AcAc} = 2.2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

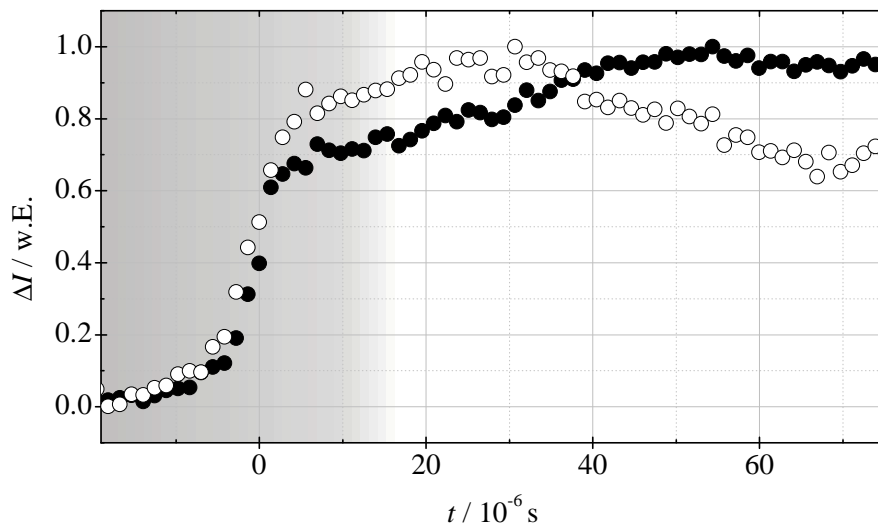


Abb. A.8: 3-Methylacetylacetone Photolyse – OH-Fluoreszenzsignal in Abhängigkeit von der Verweilzeit in der Expansion (bei konstanter Verzögerung zwischen Photolyse und Fluoreszenzanregung): $\rho_{ges} = 1.0 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $T = 77 \text{ K}$. Messungen ohne Wasser (\bullet): $\rho_{MeAcAc} = 8.6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Messungen in Gegenwart von Wasser (\circ): $\rho_{MeAcAc} = 6.9 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $\rho_{H_2O} = 6.1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

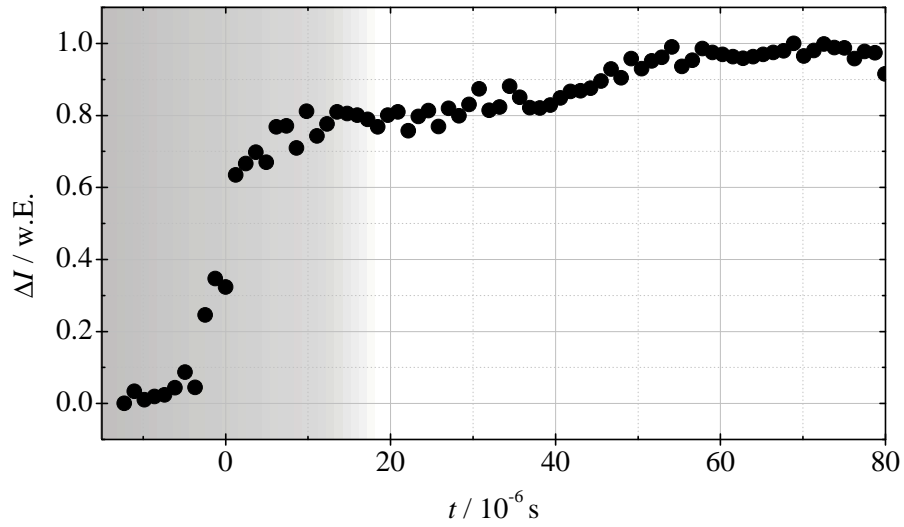


Abb. A.9: Acetylacetone Photolyse – OH-Fluoreszenzsignal in Abhängigkeit von der Verweilzeit in der Expansion (bei konstanter Verzögerung zwischen Photolyse und Fluoreszenzanregung): $\rho_{ges} = 7.3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $T = 64 \text{ K}$, $\rho_{AcAc} = 1.9 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

Tabellenverzeichnis

2.1	Verwendete Chemikalien.	33
3.1	Zusammenfassung der Ergebnisse der Reaktion von Propanal mit OH in Abwesenheit von Wasser [41].	40
3.2	Zusammenfassung der Ergebnisse der Reaktion von Propanal mit OH in Gegenwart von Wasser [41].	48
3.3	Zusammenfassung der Ergebnisse der Reaktion von NO mit OH in Abwesenheit von Wasser.	57
3.4	Zusammenfassung der Ergebnisse der Reaktion von NO mit OH in Gegenwart von Wasser.	62
3.5	Zusammenfassung der Ergebnisse aus MD-Simulationsrechnungen für die Reaktion von NO mit OH [44].	64
3.6	Zusammenfassung der Ergebnisse der Reaktion von Alaninethylester mit OH [42].	75
3.7	Zusammenfassung der Ergebnisse der Reaktion von Acetylaceton mit OH.	84
3.8	Zusammenfassung der Ergebnisse der Reaktion von 3-Methylacetylaceton mit OH.	85

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus der gepulsten Lavaldüsenapparatur.	8
2.2	Prandtl-Meyer Expansion beim Umströmen einer konvexen Ecke mit Überschallgeschwindigkeit.	15
2.3	Divergenter Bereich einer Lavaldüse.	16
2.4	Dichteprofil entlang der Expansionsachse einer Lavaldüse bestimmt über dynamische Druckmessung mittels Pitot-Staurohr.	20
2.5	Temperaturprofil entlang der Expansionsachse einer Lavaldüse bestimmt über dynamische Druckmessung mittels Pitot-Staurohr.	20
2.6	Darstellung des Aufpralldrucks radial und längs eines Lavaldüsenstrahls [46].	21
2.7	Schematische Darstellung des Gasversorgungssystems.	24
2.8	Düsenblock	25
2.9	Blockschaltbild zum Messablauf.	28
2.10	Typischer zeitabhängiger Signalverlauf der OH-Fluoreszenz am Beispiel der Reaktion von Stickstoffmonoxid mit OH.	30
2.11	Auftragung der Geschwindigkeitskoeffizienten pseudo-erster Ordnung gegen die Reaktandkonzentration am Beispiel der Reaktion von Stickstoffmonoxid mit OH	30
3.1	Zeitabhängiges Fluoreszenzsignal von OH bei der Reaktion mit Propanal.	39
3.2	Auftragung des Geschwindigkeitskoeffizienten pseudo-erster Ordnung gegen die Propanal-Konzentration.	39
3.3	Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten für die Reaktion zwischen Propanal und OH [41].	40

3.4	Energieprofil für die Reaktion von Propanal mit OH [41].	42
3.5	Optimierte Strukturen aus <i>ab initio</i> Rechnungen für die Reaktion von Propanal mit OH [41].	42
3.6	Vergleich der Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten für die Reaktion zwischen Propanal und OH in Abwesenheit und in Gegenwart von Wasser [41].	48
3.7	Energieprofil für die Reaktion von Propanal mit OH in Gegenwart von Wasser [41].	49
3.8	Optimierte Strukturen aus <i>ab initio</i> Rechnungen für die Reaktion von Propanal mit OH in Gegenwart von Wasser [41].	49
3.9	Zeitabhängiges Fluoreszenzsignal von OH bei der Reaktion mit Stickstoffmonoxid.	55
3.10	Auftragung des Geschwindigkeitskoeffizienten pseudo-erster Ordnung gegen die Stickstoffmonoxid-Konzentration.	55
3.11	Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten für die Reaktion zwischen NO und OH.	57
3.12	Vergleich der Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten für die Reaktion zwischen NO und OH in Abwesenheit und in Gegenwart von Wasser.	62
3.13	Beispielbilder jeweils entlang einer Trajektorie aus MD-Simulationen [44]: Bildung von HONO in $(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern ($n = 1 \dots 4$).	66
3.14	Anzahl der NO + OH-Rekombinationen innerhalb der Lebensdauer des $(\text{H}_2\text{O})_1$ -Clusters aus MD-Simulationen [44].	67
3.15	Anzahl der NO + OH-Rekombinationen innerhalb der Lebensdauer des $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clusters aus MD-Simulationen [44].	67
3.16	Anzahl der NO + OH-Rekombinationen innerhalb der Lebensdauer des $(\text{H}_2\text{O})_3$ -Clusters aus MD-Simulationen [44].	68
3.17	Anzahl der NO + OH-Rekombinationen innerhalb der Lebensdauer des $(\text{H}_2\text{O})_4$ -Clusters aus MD-Simulationen [44].	68
3.18	Beispielbilder entlang einer Trajektorie aus MD-Simulationen: Bildung HOON als Intermediat bei der Reaktion von NO mit OH im $(\text{H}_2\text{O})_1$ -Cluster [44].	69

3.19	Beispielbilder entlang einer Trajektorie aus MD-Simulationen: Protonentransfer während der Reaktion von NO mit OH im (H ₂ O) ₃ -Cluster [44].	69
3.20	Zeitabhängiges Fluoreszenzsignal von OH bei der Reaktion mit Alaninethylester.	73
3.21	Auftragung des Geschwindigkeitskoeffizienten pseudo-erster Ordnung gegen die Alaninethylester-Konzentration.	73
3.22	Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten für die Reaktion zwischen Alaninethylester und OH [42].	75
3.23	Optimierte Geometrien aus <i>ab initio</i> Rechnungen der Reaktionen von Alanin und Alaninethylester mit OH [42].	76
3.24	Energieprofil für die Reaktion von Alanin und Alaninethylester mit OH [42].	77
3.25	Die Keto-Enol-Tautomerie von β -Diketonen.	80
3.26	Zeitabhängiges Fluoreszenzsignal von OH bei der Reaktion mit Acetylaceton.	81
3.27	Auftragung des Geschwindigkeitskoeffizienten pseudo-erster Ordnung gegen die Acetylaceton-Konzentration.	81
3.28	Zeitabhängiges Fluoreszenzsignal von OH bei der Reaktion mit 3-Methylacetylaceton.	82
3.29	Auftragung des Geschwindigkeitskoeffizienten pseudo-erster Ordnung gegen die 3-Methylacetylaceton-Konzentration.	82
3.30	Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten für die Reaktion zwischen Acetylaceton und OH.	84
3.31	Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten für die Reaktion zwischen 3-Methylacetylaceton und OH.	85
3.32	Reaktionskanäle der Enol- und der Diketoform von Acetylaceton	87
A.1	Acetylaceton Photolyse – OH-Fluoreszenzsignal in Abhängigkeit von der Verweilzeit in der Expansion (bei konstanter Verzögerung zwischen Photolyse und Fluoreszenzanregung) in Gegenwart und in Abwesenheit von Wasser bei $\rho_{ges} = 1.2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $T = 143 \text{ K}$	97

A.2	3-Methylacetylaceton Photolyse – OH-Fluoreszenzsignal in Abhängigkeit von der Verweilzeit in der Expansion (bei konstanter Verzögerung zwischen Photolyse und Fluoreszenzanregung) in Gegenwart und in Abwesenheit von Wasser bei $\rho_{ges} = 1.2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $T = 143 \text{ K}$.	97
A.3	Acetylaceton Photolyse – OH-Fluoreszenzsignal in Abhängigkeit von der Verweilzeit in der Expansion (bei konstanter Verzögerung zwischen Photolyse und Fluoreszenzanregung) in Gegenwart und in Abwesenheit von Wasser bei $\rho_{ges} = 6.6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $T = 113 \text{ K}$	98
A.4	3-Methylacetylaceton Photolyse – OH-Fluoreszenzsignal in Abhängigkeit von der Verweilzeit in der Expansion (bei konstanter Verzögerung zwischen Photolyse und Fluoreszenzanregung) in Gegenwart und in Abwesenheit von Wasser bei $\rho_{ges} = 6.6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $T = 113 \text{ K}$.	98
A.5	Acetylaceton Photolyse – OH-Fluoreszenzsignal in Abhängigkeit von der Verweilzeit in der Expansion (bei konstanter Verzögerung zwischen Photolyse und Fluoreszenzanregung) in Gegenwart und in Abwesenheit von Wasser bei $\rho_{ges} = 1.1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $T = 89 \text{ K}$	99
A.6	3-Methylacetylaceton Photolyse – OH-Fluoreszenzsignal in Abhängigkeit von der Verweilzeit in der Expansion (bei konstanter Verzögerung zwischen Photolyse und Fluoreszenzanregung) in Gegenwart und in Abwesenheit von Wasser bei $\rho_{ges} = 1.1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $T = 89 \text{ K}$.	99
A.7	Acetylaceton Photolyse – OH-Fluoreszenzsignal in Abhängigkeit von der Verweilzeit in der Expansion (bei konstanter Verzögerung zwischen Photolyse und Fluoreszenzanregung) in Abwesenheit von Wasser bei $\rho_{ges} = 1.0 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $T = 77 \text{ K}$	100
A.8	3-Methylacetylaceton Photolyse – OH-Fluoreszenzsignal in Abhängigkeit von der Verweilzeit in der Expansion (bei konstanter Verzögerung zwischen Photolyse und Fluoreszenzanregung) in Gegenwart und in Abwesenheit von Wasser bei $\rho_{ges} = 1.0 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $T = 77 \text{ K}$.	100
A.9	Acetylaceton Photolyse – OH-Fluoreszenzsignal in Abhängigkeit von der Verweilzeit in der Expansion (bei konstanter Verzögerung zwischen Photolyse und Fluoreszenzanregung) in Abwesenheit von Wasser bei $\rho_{ges} = 7.3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $T = 64 \text{ K}$	101

Literaturverzeichnis

- [1] J. Troe, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1994**, *90* (16), 2303–2317.
- [2] S. Canneaux, N. Sokolowski-Gomez, E. Henon, F. Bohr und S. Dobe, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2004**, *6* (22), 5172–5177.
- [3] V. Vaida, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, *113* (1), 5–18.
- [4] Y. Li und J. S. Francisco, *J. Chem. Phys.*, **2001**, *115* (18), 8381–8383.
- [5] V. Vaida, E. C. Richard, A. Jefferson, L. A. Cooper, R. Flesch und E. Rühl, *Ber. Bunsen Ges.*, **1992**, *96* (3), 391–394.
- [6] V. Vaida und J. D. Simon, *Science*, **1995**, *268* (5216), 1443–1448.
- [7] R. C. Dunn und J. D. Simon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114* (12), 4856–4860.
- [8] K. Johnsson, A. Engdahl, P. Ouis und B. A. Nelander, *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96* (14), 5778–5783.
- [9] V. Vaida, H. G. Kjaergaard, P. E. Hintze und D. J. Donaldson, *Science*, **2003**, *299* (5612), 1566–1568.
- [10] G. J. Frost und V. Vaida, *J. Geophys. Res.*, **1995**, *100* (D9), 18 803–18 809.
- [11] Y. Hurwitz und R. Naaman, *J. Chem. Phys.*, **1995**, *102* (5), 1941–1943.
- [12] S. Aloisio und J. S. Francisco, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, *33* (12), 825–830.
- [13] J. C. Hansen und J. S. Francisco, *ChemPhysChem*, **2002**, *3* (10), 833–840.
- [14] G. Porter, *Discuss. Faraday Soc.*, **1962**, *33*, 198–204.
- [15] J. Troe, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **1978**, *29*, 223–250.

- [16] O. B. Toon, P. Hamill, R. P. Turco und J. Pinto, *Geophys. Res. Lett.*, **1986**, *13* (12), 1284–1287.
- [17] I. W. M. Smith, *Chem. Rev.*, **2003**, *103* (12), 4549–4564.
- [18] I. W. M. Smith, *Chem. Soc. Rev.*, **2002**, *31* (3), 137–146.
- [19] D. O. Ham, D. W. Trainor und F. Kaufman, *J. Chem. Phys.*, **1970**, *53* (11), 4395–4396.
- [20] D. W. Trainor, D. O. Ham und F. Kaufman, *J. Chem. Phys.*, **1973**, *58* (10), 4599–4609.
- [21] P. Sharkey, I. R. Sims, I. W. M. Smith, P. Bocherel und B. R. Rowe, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1994**, *90* (24), 3609–3616.
- [22] J. S. Clarke, J. H. Kroll, N. M. Donahue und J. G. Anderson, *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102* (48), 9847–9857.
- [23] R. J. Hoobler und S. R. Leone, *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103* (10), 1342–1346.
- [24] I. R. Sims und I. W. M. Smith, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **1995**, *46*, 109–138.
- [25] B. R. Rowe, G. Dupeyrat, J. B. Marquette und P. Gaucherel, *J. Chem. Phys.*, **1984**, *80* (10), 4915–4921.
- [26] B. R. Rowe, G. Dupeyrat, J. B. Marquette, D. Smith, N. G. Adams und E. E. Ferguson, *J. Chem. Phys.*, **1984**, *80* (1), 241–245.
- [27] G. Dupeyrat, J. B. Marquette und B. R. Rowe, *Phys. Fluids*, **1985**, *28* (5), 1273–1279.
- [28] P. L. James, I. R. Sims, I. W. M. Smith, M. H. Alexander und M. A. Yang, *J. Chem. Phys.*, **1998**, *109* (10), 3882–3897.
- [29] M. A. Smith, *Unimolecular and Bimolecular Reaction Dynamics*, Wiley, New York, 1994.
- [30] P. S. Monks, *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, *34* (5), 376–395.
- [31] R. A. Cox und J. P. Burrows, *J. Phys. Chem.*, **1979**, *83* (20), 2560–2568.

- [32] W. B. DeMore, *J. Phys. Chem.*, **1979**, *83* (9), 1113–1118.
- [33] C. C. Kircher und S. P. Sander, *J. Phys. Chem.*, **1984**, *88* (10), 2082–2091.
- [34] K. Suma, Y. Sumiyoshi und Y. Endo, *Science*, **2006**, *311* (5765), 1278–1281.
- [35] E. J. Hamilton Jr. und R.-R. Lii, *Int. J. Chem. Kinet.*, **1977**, *9* (6), 875–885.
- [36] E. Vöhringer-Martinez, B. Hansmann, H. Hernandez, J. S. Francisco, J. Troe und B. Abel, *Science*, **2007**, *315* (5811), 497–501.
- [37] <http://www.sciencemag.org/cgi/content/full/315/5811/497/DC1>.
- [38] Y. Luo, S. Maeda und K. Ohno, *Chem. Phys. Lett.*, **2009**, *469* (1–3), 57–61.
- [39] B. Njagic, J. D. Raff, B. J. Finlayson-Pitts, M. S. Gordon und R. B. Gerber, *J. Phys. Chem. A*, **2010**, *114* (13), 4609–4618.
- [40] M. A. Allodi, M. E. Dunn, J. Livada, K. N. Kirschner und G. C. Shields, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110* (49), 13 283–13 289.
- [41] E. Vöhringer-Martinez, E. Tellbach, M. Liessmann und B. Abel, *J. Phys. Chem. A*, **2010**, *114* (36), 9720–9724.
- [42] M. Liessmann, B. Hansmann, P. G. Blachly, J. S. Francisco und B. Abel, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, *113* (26), 7570–7575.
- [43] M. Ließmann, *Kinetik von Aminosäureestern in Lavalldüsenexpansionen*, Diplomarbeit, Georg-August-Universität Göttingen, **2006**.
- [44] Y. Miller, M. Ließmann, R. B. Gerber und B. Abel, “The effect of water on the reaction of NO with OH: Low temperature rate constants and MD-simulation studies”, Unpublished results.
- [45] T. Spangenberg, *Kinetik der Reaktionen des Hydroxylradikals mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen in einer Lavalldüsenexpansion*, Doktorarbeit, Georg-August Universität Göttingen, **2003**.
- [46] T. Spangenberg, S. Köhler, B. Hansmann, U. Wachsmuth, B. Abel und M. A. Smith, *J. Phys. Chem. A*, **2004**, *108* (37), 7527–7534.

- [47] B. Hansmann, *Kinetik und Dynamik bei tiefen Temperaturen in Lavaldüsenexpansionen*, Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, **2007**.
- [48] A. Kantrowitz und J. Grey, *Rev. Sci. Instrum.*, **1951**, *22* (5), 328–332.
- [49] W. Demtröder und H.-J. Foth, *Phys. Bl.*, **1987**, *43* (1), 7–13.
- [50] “NACA report 1135: Equations, tables and charts for compressible flow”, U.S. Government Printing Office, Wahington, D. C., **1953**.
- [51] C. Müller, *Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie unimolekularer Reaktionen im Überschalldüsenstrahl: trans-cis-Photoisomerisierung, Phenylringtorsion, intramolekularer Wasserstoffatomtransfer*, Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, **2005**.
- [52] R. E. Smalley, L. Wharton und D. H. Levy, *Acc. Chem. Res.*, **1977**, *10* (4), 139–145.
- [53] G. de Laval, “British patent no. 7143 (steam turbine)”, **1889**.
- [54] D. B. Atkinson, Ph.d. thesis, University of Arizona, **1995**.
- [55] D. B. Atkinson und M. A. Smith, *Rev. Sci. Instrum.*, **1995**, *66* (9), 4434–4446.
- [56] D. Surek und S. Stempin, *Angewandte Strömungsmechanik für Praxis und Studium*, B. G. Teubner Verlag, 2007.
- [57] A. Böge, *Vieweg Handbuch Maschinenbau: Grundlagen und Anwendungen der Maschinenbau-Technik*, Friedr. Vieweg Sohn Verlag, 2007.
- [58] W. C. Moger und D. B. Ramsay, “Supersonic axisymmetric nozzle design by mass flow techniques utilizing a digital comuter”, Techn. Ber. AEDC-TDR-64-110, Arnold Engineering Development Center, **1964**, techreport.
- [59] G. H. Dieke und H. M. Crosswhite, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, **1962**, *2* (2), 97–199.
- [60] J. Powling und H. J. Bernstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, *73* (9), 4353–4356.
- [61] H. Nakanishi, H. Morita und S. Nagakura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **1977**, *50* (9), 2255–2261.

- [62] S. Coussan, Y. Ferro, A. Trivella, M. Rajzmann, P. Roubin, R. Wieczorek, C. Manca, P. Piecuch, K. Kowalski, M. Wloch, S. A. Kucharski und M. Musial, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110* (11), 3920–3926.
- [63] M.-C. Yoon, Y. S. Choi und S. K. Kim, *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, *300* (1–2), 207–212.
- [64] H. Upadhyaya, A. Kumar und P. D. Naik, *J. Chem. Phys.*, **2003**, *118* (6), 2590–2598.
- [65] D. L. Singleton und R. J. Cvetanovic, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98* (22), 6812–6819.
- [66] A. B. Vakhtin, S. Lee, D. E. Heard, I. W. M. Smith und S. R. Leone, *J. Phys. Chem. A*, **2001**, *105* (33), 7889–7895.
- [67] I. R. Sims, J.-L. Queffelec, A. Defrance, C. Rebrion-Rowe, D. Travers, P. Bocherel, B. R. Rowe und I. W. M. Smith, *J. Chem. Phys.*, **1994**, *100* (6), 4229–4241.
- [68] J. P. D. Abbatt und J. G. Anderson, *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95* (6), 2382–2390.
- [69] J. M. Anglada und J. Gonzalez, *ChemPhysChem*, **2009**, *10* (17), 3034–3045.
- [70] R. R. Lii, R. A. Gorse Jr., M. C. Sauer Jr. und S. Gordon, *J. Phys. Chem.*, **1980**, *84* (8), 813–817.
- [71] S. P. Sander und M. E. Peterson, *J. Phys. Chem.*, **1984**, *88* (8), 1566–1571.
- [72] E. Vöhringer-Martinez, *Reaktionen des OH-Radikals in Lavaldüsenexpansionen in Gegenwart von Wasser*, Diplomarbeit, Georg-August-Universität Göttingen, **2004**.
- [73] E. Tellbach, *Reaktionen des OH Radikales bei tiefen Temperaturen in Gegenwart von Wasser*, Diplomarbeit, Georg-August-Universität Göttingen, **2008**.
- [74] H. Niki, P. D. Maker und L. P. Savage, C. M. Breitenbacher, *J. Phys. Chem.*, **1978**, *82* (2), 135–137.
- [75] B. D’Anna, O. Andresen, Z. Gefen und C. Nielsen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, *3* (15), 3057–3063.

- [76] C. Papagni, J. Arey und R. Atkinson, *Int. J. Chem. Kinet.*, **2000**, *32* (2), 79–84.
- [77] R. Thévenet, A. Mellouki und G. Le Bras, *Int. J. Chem. Kinet.*, **2000**, *32* (11), 676–685.
- [78] J. P. Le Crâne, E. Villenave, M. D. Hurley, T. J. Wallington und J. C. Ball, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109* (51), 11 837–11 850.
- [79] S. Vandenberg und J. Peeters, *J. Photochem. Photobio. A*, **2003**, *157* (2–3), 269–274.
- [80] I. W. M. Smith, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45* (18), 2842–2861.
- [81] D. C. Clary, *Mol. Phys.*, **1984**, *53* (1), 3–21.
- [82] D. C. Clary, T. S. Stoecklin und A. G. Wickham, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1993**, *89* (13), 2185–2191.
- [83] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, M. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez und J. A. Pople, “Gaussian 03”, **2003**.
- [84] B. D’Anna, V. Bakken, J. A. Beukes, C. J. Nielsen, K. Brudnik und J. T. Jodkowski, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, *5* (9), 1790–1805.

-
- [85] J. R. Alvarez-Idaboy, N. Mora-Diez, R. J. Boyd und A. Vivier-Bunge, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123* (9), 2018–2024.
- [86] P. J. Crutzen, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, **1970**, *96* (408), 320–325.
- [87] P. J. Crutzen, *Pure Appl. Geophys.*, **1973**, *106* (5-7), 1385–1399.
- [88] R. A. Relph, T. L. Guasco, B. M. Elliott, M. Z. Kamrath, A. B. McCoy, R. P. Steele, D. P. Schofield, K. D. Jordan, A. A. Viggiano, E. F. Ferguson und M. A. Johnson, *Science*, **2010**, *327* (5963), 308–312.
- [89] K. R. Siefertmann und B. Abel, *Science*, **2010**, *327* (5963), 280–281.
- [90] D. W. Ball, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101* (27), 4835–4837.
- [91] G. Myszkiewicz und J. Sadlej, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, *318* (1–3), 232–239.
- [92] H. Cybulski, P. S. Zuchowski, B. Fernández und J. Sadlej, *J. Chem. Phys.*, **2009**, *130* (10), 104303.
- [93] N. Dozova, L. Krim, M. E. Alikhani und N. Lacome, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110* (41), 11617–11626.
- [94] A. Engdahl, G. Karlström und B. Nelander, *J. Chem. Phys.*, **2003**, *118* (17), 7797–7802.
- [95] P. D. Cooper, H. G. Kjaergaard, V. S. Langford, A. J. McKinley, T. I. Quirkenden und D. P. Schofield, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125* (20), 6048–6049.
- [96] P. Soloveichik, B. A. O'Donnell, M. I. Lester, J. S. Francisco und A. B. McCoy, *J. Phys. Chem. A*, **2010**, *114* (3), 1529–1538.
- [97] Y. M. Xie und H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98* (11), 8829–8834.
- [98] K. Tsuji und K. Shibuya, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, *113* (37), 9945–9951.
- [99] S. Hamad, S. Lago und J. A. Mejías, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106* (39), 9104–9113.
- [100] D. B. Atkinson und M. A. Smith, *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98* (23), 5797–5800.

- [101] M. T. Nguyen, R. Sumathi, D. Sengupta und J. Peeters, *Chem. Phys.*, **1998**, *230* (1), 1–11.
- [102] G. F. Kimball, *J. Am. Chem. Soc.*, **1932**, *54* (6), 2396–2398.
- [103] G. Porter und J. A. Smith, *Nature*, **1959**, *184* (4684), 446–447.
- [104] K. Luther, K. Oum und J. Troe, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**, *7* (14), 2764–2770.
- [105] R. X. Fernandes, K. Luther und J. Troe, *J. Phys. Chem. A*, **2010**, *114* (36), 9963–9968.
- [106] S. Baer, H. Hippler, R. Rahn, M. Siefke, N. Seitzinger und J. Troe, *J. Chem. Phys.*, **1991**, *95* (9), 6463–6470.
- [107] S. Y. Du und J. S. Francisco, *J. Chem. Phys.*, **2009**, *131* (6), 064307.
- [108] M. D. Marshall, B. V. Pond, S. M. Hopman und M. I. Lester, *J. Chem. Phys.*, **2001**, *114* (16), 7001–7012.
- [109] S. Zabarnick, *Chem. Phys.*, **1993**, *171* (1–2), 265–273.
- [110] J. Troe, *J. Chem. Phys.*, **1977**, *66* (11), 4745–4757.
- [111] H. van den Bergh und J. Troe, *Chem. Phys. Lett.*, **1975**, *31* (2), 351–354.
- [112] B. Hansmann und B. Abel, *ChemPhysChem*, **2007**, *8* (3), 343–356.
- [113] A. Galano, J. R. Alvarez-Idaboy, L. A. Montero und A. Vivier-Bunge, *J. Comp. Chem.*, **2001**, *22* (11), 1138–1153.
- [114] S. Rustgi, A. Joshi, H. Moss und P. Riesz, *Int. J. Radiat. Biol.*, **1977**, *31* (5), 415–440.
- [115] A. Joshi, S. Rustgi, H. Moss und P. Riesz, *Int. J. Radiat. Biol.*, **1978**, *33* (3), 205–229.
- [116] P. Guptasarma, D. Balasubramanian, S. Matsugo und I. Saito, *Biochemistry*, **1992**, *31* (17), 4296–4303.

- [117] M. B. Goshe, Y. H. Chen und V. E. Anderson, *Biochemistry*, **2000**, *39* (7), 1761–1770.
- [118] B. N. Nukuna, M. B. Goshe und V. E. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123* (6), 1208–1214.
- [119] I. Stefanic, M. Bonifacic, K. D. Asmus und D. A. Armstrong, *J. Phys. Chem. A*, **2001**, *105* (38), 8681–8690.
- [120] E. Sagstuen, E. Hole, S. Haugedal und W. Nelson, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101* (50), 9763–9772.
- [121] M. Heydari, E. Malinen, E. Hole und E. Sagstuen, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106* (38), 8971–8977.
- [122] V. Gancheva, E. Sagstuen und N. D. Yordanov, *Radiat. Phys. Chem.*, **2006**, *75* (2), 329–335.
- [123] A. Rauk, D. Yu und D. A. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119* (1), 208–217.
- [124] A. Cruz-Torres, A. Galano und J. R. Alvarez-Idaboy, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, *8* (2), 285–292.
- [125] A. Galano, J. R. Alvarez-Idaboy, E. Agacino und M. E. Ruiz-Santoyo, *Rev. Soc. Quimica Mex.*, **2004**, *48* (2), 139–145.
- [126] A. Galano, J. R. Alvarez-Idaboy, E. Agacino-Valdes und M. E. Ruiz-Santoyo, *J. Mol. Struct.*, **2004**, *676* (1–3), 97–103.
- [127] A. Galano, J. R. Alvarez-Idaboy, G. Bravo-Perez und M. E. Ruiz-Santoyo, *J. Mol. Struct.*, **2002**, *617* (1–3), 77–86.
- [128] A. Galano, J. R. Alvarez-Idaboy, A. Cruz-Torres und M. E. Ruiz-Santoyo, *J. Mol. Struct.*, **2003**, *629* (1–3), 165–174.
- [129] <http://www.inchem.org/documents/sids/sids/PENTANEDIONE.pdf>.
- [130] G. Gilli, F. Bellucci, V. Ferretti und V. Bertolasi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111* (3), 1023–1028.

- [131] J. J. Dannenberg und R. Rios, *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98* (27), 6714–6718.
- [132] L. W. Reeves, *Can. J. Chem.*, **1957**, *35* (11), 1351–1365.
- [133] M. M. Folkendt, B. E. Weiss-Lopez, J. P. Chauvel Jr. und N. S. True, *J. Phys. Chem.*, **1985**, *89* (15), 3347–3352.
- [134] G. Allen und R. A. Dwek, *J. Chem. Soc. B*, **1966**, (0), 161–163.
- [135] J. L. Burdett und M. T. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, *86* (11), 2105–2109.
- [136] J. L. Burdett und M. T. Rogers, *J. Phys. Chem.*, **1966**, *70* (3), 939–941.
- [137] A. Schweig, H. Vermeer und U. Weidner, *Chem. Phys. Lett.*, **1974**, *26* (2), 229–233.
- [138] J. Emsley und N. J. Freeman, *J. Mol. Struct.*, **1987**, *161* (3–4), 193–204.
- [139] E. Iglesias, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1997**, (3), 431–439.
- [140] J. N. Spencer, E. S. Holmboe, M. R. Kirshenbaum, D. W. Firth und P. B. Pinto, *Can. J. Chem.*, **1982**, *60* (10), 1178–1182.
- [141] V. B. Delchev, H. Mikosch und G. Nikolov, *Monatsh. Chem.*, **2001**, *132* (3), 339–348.
- [142] X.-B. Chen, W.-H. Fang und D. L. Phillips, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110* (13), 4434–4441.
- [143] G. Alagona und C. Ghio, *Int. J. Quant. Chem.*, **2008**, *108* (10), 1840–1855.
- [144] S. Yamabe, N. Tsuchida und K. Miyajima, *J. Phys. Chem. A*, **2004**, *108* (14), 2750–2757.
- [145] M.-C. Yoon, Y. S. Choi und S. K. Kim, *J. Chem. Phys.*, **1999**, *110* (24), 11 850–11 855.
- [146] T. Roubin, P. Chiavassa, P. Verlaque, L. Pizzala und H. Bodot, *Chem. Phys. Lett.*, **1990**, *175* (6), 655–659.

-
- [147] A. Trivella, P. Roubin, P. Theulé, M. Rajzmann, S. Coussan und C. Manca, *J. Phys. Chem. A*, **2007**, *111* (16), 3074–3081.
- [148] S. Xu, S. Tae Park, J. S. Feenstra, R. Srinivasan und A. H. Zewail, *J. Phys. Chem. A*, **2004**, *108* (32), 6650–6655.
- [149] A.-L. Holloway, J. Treacy, H. Sidebottom, A. Mellouki, V. Daele, G. Le Bras und I. Barnes, *J. Photochem. Photobio. A*, **2005**, *176* (1–3), 183–190.
- [150] P. Bell, J. M. Nicovich und P. H. Wine, in “Proceedings of 19th International Symposium on Gas Kinetics. Orleans, France, July 22–27”, 2006 79–80.
- [151] S. Zhou, I. Barnes, T. Zhu, I. Bejan, M. Albu und T. Benter, *Environ. Sci. Technol.*, **2008**, *42* (21), 7905–7910.
- [152] B. M. Wong, D. M. Matheu und W. H. Green Jr., *J. Phys. Chem. A*, **2003**, *107* (32), 6206–6211.
- [153] I. W. M. Smith und A. R. Ravishankara, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106* (19), 4798–4807.
- [154] E. S. C. Kwok und R. Atkinson, *Atmosph. Env.*, **1995**, *29* (14), 1685–1695.
- [155] A. Gonzales-Lafont und J. M. Lluch, *J. Mol. Struct.*, **2004**, *709* (1–3), 35–43.
- [156] A.-L. Holloway, H. Sidebottom, A. Mellouki, G. Le Bras und K. Wirtz, in “Proceedings of 19th International Symposium on Gas Kinetics. Orleans, France, July 22–27”, 2006 61–62.
- [157] O. Abraham, J. H. Binn, B. G. DeBoer und G. D. Stein, *Phys. Fluids*, **1981**, *24* (6), 1017–1031.
- [158] S. Lee, R. J. Hoobler und S. R. Leone, *Rev. Sci. Instrum.*, **2000**, *71* (4), 1816–1823.
- [159] S. Hamon, S. D. Le Picard, A. Canosa, B. R. Rowe und I. W. M. Smith, *J. Chem. Phys.*, **2000**, *112* (10), 4506–4516.
- [160] S. Tanimura, B. E. Wyslouzil und G. Wilemski, *J. Chem. Phys.*, **2010**, *132* (14), 144301.

Danksagung

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

Ganz besonders danke ich Herrn Prof. Dr. B. Abel für die interessante Aufgabenstellung und sein durchgehendes Interesse am Fortschritt der Forschungen. Die fruchtbaren Diskussionen und weiterführenden Anregungen befeuerten stets aufs Neue meinen Enthusiasmus.

Bei Herrn Prof. Dr. P. Botschwina möchte ich mich für die freundliche Übernahme des Korreferats bedanken.

Dank gilt auch meinen Kollegen an der Lavaldüsenapparatur. Die Hilfsbereitschaft und die geduldige Einweisung von Dr. Björn Hansmann brachten meine Arbeit sehr voran. Mein spezieller Dank richtet sich an Dipl. Chem. Elsa Tellbach, die mir auch nach unserer gemeinsamen Zeit an der Lavaldüse immer behilflich war und ein offenes Ohr für Probleme aller Art hatte.

Meinen kritischen Korrekturlesern Dipl. Chem. Heinrich Prinzhorn, Dipl. Phys. Lars Sölter und Dipl. Chem. Elsa Tellbach möchte ich für die zahlreichen Ratschläge und die hilfreichen Diskussionen danken. Lars gilt zudem mein Dank für die Hilfestellung in sämtlichen Computerfragen sowie für den Blickwinkel eines Physikers auf die Probleme eines Chemikers.

Für die Erklärungen zu physikalischen Problemstellungen danke ich Herrn Dr. Anatoli Maergoiz, der stets eine enorme Geduld aufbrachte und mit einer Vielzahl von russischen Sprichwörtern aufwartete.

Bei allen Mitgliedern der Forschungsgruppe Troe möchte ich mich für die schöne Zeit bedanken. Besonders der Trojanische Mittagstisch hat sehr zu der angenehmen Arbeitsatmosphäre beigetragen.

Stellvertretend für alle Mitarbeiter der Werkstätten danke ich Herrn Volker Meyer, dem Leiter der Mechanikwerkstatt und Herrn Andreas Knorr, dem Leiter der Elektronikwerkstatt, die allzeit schnell in zunächst aussichtslos erscheinenden Situationen behilflich waren und mich bei der Instandhaltung und Optimierung der Apparatur unterstützten. Herrn Werner Noack möchte ich für die kompetente Hilfestellung bei den kleinen Problemchen und die zahlreichen Anekdoten, die den Laboralltag stets bereicherten, danken. Für die Unterstützung und Unterweisung in Sachen Lasertechnik bedanke ich mich bei Herrn Reinhard Bürsing.

Meinen Eltern und meiner Familie möchte ich für die fortwährende Unterstützung im Verlauf des Studiums danken.

Abschließend möchte ich meiner Frau Jessica danken, die immer für mich da ist, wenn ich sie brauche. Danke für dein Verständnis.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Matthias Ließmann
Geburtsdatum: 15. März 1982
Geburtsort: Herzberg am Harz
Familienstand: verheiratet
Nationlität: deutsch

Schulbildung

1988–1992 Mahnte-Grundschule in Herzberg
1992–1994 Orientierungsstufe in Herzberg
1994–2001 Ernst-Moritz-Arndt Gymnasium in Herzberg (Abschluss: allgemeine Hochschulreife)

Grundwehrdienst

07/2001–03/2002 Wehrpflichtiger im Panzergrenadier-Bataillon 12 in Osterode

Studium

04/2002–11/2006 Diplomstudiengang Chemie an der Georg-August-Universität zu Göttingen
03/2006–09/2006 Diplomarbeit im Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen zum Thema „Kinetik von Aminosäureestern in Lavaldüsenexpansionen“
10/2007–10/2009 Teilnahme am Fernstudium Lasertechnik an der Friedrich-Schiller-Universität Jena
seit 03/2007 Promotion im Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen zum Thema "Der Einfluss von Wasser und Wasserstoffbrücken auf Reaktionen in Lavaldüsenexpansionen"

Veröffentlichungen

M. Liessmann, B. Hansmann, P. G. Blachly, J. S. Francisco, B. Abel, J. Phys. Chem. A, **2009**, *113*, 7570
E. Vöhringer-Martinez, E. Tellbach, M. Liessmann und B. Abel, J. Phys. Chem. A, **2010**, *114*, 9720