

Dissertation

**Experimentelle und theoretische Untersuchungen
der Dissoziationen von Tetrafluorethen,
Hexafluorpropen und Hexafluorcyclopropan**

zur Erlangung des
mathematisch-naturwissenschaftlichen Doktorgrades
Doctor rerum naturalium
der
Georg-August-Universität Göttingen
im
Promotionsprogramm Chemie
der Georg-August-University School of Science (GAUSS)

vorgelegt von

Lars Sölter

aus Göttingen

angefertigt im
Institut für Physikalische Chemie
der Georg-August-Universität zu Göttingen
2014

Betreuungsausschuss

Prof. J. Troe, Abt. Troe, Institut für Physikalische Chemie
(Name, Abteilung/Arbeitsgruppe, Institution)

Prof. D. Schwarzer, Abt. Wodtke, MPI für biophysikalische Chemie
(Name, Abteilung/Arbeitsgruppe, Institution)

Mitglieder der Prüfungskommission

Referent: Prof. J. Troe, Abt. Troe, Institut für Physikalische Chemie
(Namen, Abteilung/Arbeitsgruppe, Institution)

Korreferent/in: Prof. D. Schwarzer, Abt. Wodtke, MPI für biophysikalische Chemie
(Name, Abteilung/Arbeitsgruppe, Institution)

Weitere Mitglieder der Prüfungskommission

Prof. P. Botschwina, Abt. Botschwina, Institut für Physikalische Chemie
(Name, Abteilung/Arbeitsgruppe, Institution)

Prof. J. Schröder, Abt. Wodtke, Institut für Physikalische Chemie
(Name, Abteilung/Arbeitsgruppe, Institution)

Prof. A. Wodtke, Abt. Wodtke, Institut für Physikalische Chemie
(Name, Abteilung/Arbeitsgruppe, Institution)

PD. T. Zeuch, Abt. Suhm, Institut für Physikalische Chemie
(Name, Abteilung/Arbeitsgruppe, Institution)

Tag der mündlichen Prüfung: 2014-06-27

Meinem Vater

der es verdient gehabt hätte,
all dies noch bewusst zu erleben

Danksagung

Prof. Dr. J. Troe möchte ich für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, die guten experimentellen Bedingungen, die vorbildliche Unterstützung und die freundliche Arbeitsatmosphäre danken.

Prof. Dr. D. Schwarzer danke ich für die Übernahme des Co-Referats.

Prof. Dr. J. Schröder sei für die fachliche Hilfe und die aufmunternden Besuche in unserem kleinen Büro gedankt.

Prof. Dr. K. Luther möchte ich für die ausdauernd vorgetragenen, zahlreichen und richtungsweisenden Tipps rund um die Forschungsarbeit danken.

Meiner Kollegin Elsa möchte ich dafür danken, dass wir – trotz oder gerade wegen all der Höhen und Tiefen, während der schönen und der stressigen Momente, den lustigen und den traurigen Ereignissen, die eine Promotion (und das Leben) mit sich bringen kann – beste Freunde geblieben sind. Es war eine tolle Zeit.

Dank auch an Arne, der mich nicht vergessen hat, auch wenn ich nun auf der abgewandten Seite des Flures gearbeitet habe.

Mein Dank geht auch an die unermüdlich und gewissenhaft arbeitenden Werkstätten in diesem Haus. Besonders der feinmechanischen Werkstatt möchte ich für die Engelsgeduld und die gute Arbeit danken, wenn zahlreiche meiner Ideen kurzfristig umzusetzen waren.

Herrn R. Bürsing möchte ich für die fortlaufende technische Unterstützung und die vielen kleinen Hilfestellungen danken, wenn im Labor mal wieder etwas angebrannt war.

Danken möchte ich auch Milo für die vielen Schätze aus der gut geführten und gefüllten Sammlung, die er mir zur Verfügung stellte, und die vielen Erläuterungen, wenn es um alle Aspekte der Verrohrung von Apparatur-Komponenten ging.

Meinen Eltern danke ich für all die Möglichkeiten, die sie mir eröffnet haben.

Übersicht

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Untersuchungen der Dissoziation von fluorierten Kohlenwasserstoffen in Stoßwellen. Unterstützt werden diese Experimente und reaktionskinetischen Modellierungen durch quantenchemische Rechnungen. In den Experimenten wird der Fortgang der Reaktion anhand der UV-Absorption des gebildeten CF_2 verfolgt.

Ausgangspunkt ist deshalb eine genaue Bestimmung des Absorptionskoeffizienten $\epsilon(\lambda, T) / \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ (zur Basis e) von CF_2 bei 248 nm. Als Ergebnis erhält man:

$$\epsilon(\lambda_{248 \text{ nm}}, T) \approx 3,35 \cdot 10^6 + 4,6 \cdot 10^7 \cdot \exp\left(-\left(\frac{T + 1457 \text{ K}}{1272 \text{ K}}\right)^2\right) - 245 \cdot \frac{T}{\text{K}}$$

Untersuchungen des Zerfalls von C_2F_4 ($k_{(4/1)}$) und der Dimerisierung von CF_2 zu C_2F_4 ($k_{(4/2)}$) führen zu folgenden Geschwindigkeitskonstanten des Hoch- bzw. Niederdruckgrenzbereichs:

$$k_{(4/1),\infty} = 1,71 \cdot 10^{16} \cdot \left(\frac{T}{300 \text{ K}}\right)^{-0,87} \cdot \exp\left(\frac{-35050 \text{ K}}{T}\right) \text{ s}^{-1}$$

$$k_{(4/1),0} = [\text{Ar}] 1,26 \cdot 10^{28} \cdot \left(\frac{T}{300 \text{ K}}\right)^{-9,70} \cdot \exp\left(\frac{-36660 \text{ K}}{T}\right) \text{ s}^{-1}$$

$$k_{(4/2),\infty} = 2,26 \cdot 10^{10} \cdot \left(\frac{T}{300 \text{ K}}\right)^{1,53} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{(4/2),0} = [\text{Ar}] 4,40 \cdot 10^{21} \cdot \left(\frac{T}{300 \text{ K}}\right)^{-6,7} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

sowie zur Gleichgewichtskonstante für die Reaktion $\text{C}_2\text{F}_4 \longleftrightarrow 2 \text{CF}_2$:

$$K_c = \frac{k_{(4/1)}}{k_{(4/2)}} = 7,56 \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{T}{300 \text{ K}}\right)^{-2,4} \cdot \exp\left(\frac{-35050 \text{ K}}{T}\right) \text{ mol cm}^{-3}$$

Weiterhin wird die Pyrolyse von C_3F_6 ($k_{(5/1)}$) und $c-C_3F_6$ ($k_{(6/1)}$) untersucht. Hierbei können ebenfalls die Hoch- und Niederdruck-Geschwindigkeitskonstanten bestimmt werden:

$$k_{(5/1),\infty} = 1,3 \cdot 10^{17} \cdot \exp\left(\frac{-52370 \text{ K}}{T}\right) \text{ s}^{-1}$$

$$k_{(5/1),0} = [\text{Ar}] 3,8 \cdot 10^{25} \cdot \left(\frac{T}{1500 \text{ K}}\right)^{-16,7} \cdot \exp\left(\frac{-52370 \text{ K}}{T}\right) \text{ s}^{-1}$$

$$k_{(6/1),\infty} \approx 3,3 \cdot 10^{14} \cdot \exp\left(\frac{-21000 \text{ K}}{T}\right) \text{ s}^{-1}$$

$$k_{(6/1),0} \approx [\text{Ar}] 1,76 \cdot 10^{23} \cdot \left(\frac{T}{300 \text{ K}}\right)^{-6,5} \cdot \exp\left(\frac{-18420 \text{ K}}{T}\right) \text{ s}^{-1}$$

Für die Gleichgewichtsreaktion $c-C_3F_6 \longleftrightarrow CF_2 + C_2F_4$ wird zusätzlich die Gleichgewichtskonstante bestimmt:

$$K_c = \frac{k_{(6/1)}}{k_{(6/3)}} = 1,7 \cdot 10^4 \cdot \exp\left(\frac{-17070 \text{ K}}{T}\right) \text{ mol cm}^{-3}$$

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Fluorierte Kohlenwasserstoffe	1
1.2	Anthropogener Klimawandel	2
1.3	Tetrafluorethen (C_2F_4)	3
1.4	Hexafluorpropen (C_3F_6)	4
1.5	Hexafluorcyclopropan ($c-C_3F_6$)	6
2	Experimentelle Technik	9
2.1	Stoßwellen	9
2.2	Experimenteller Aufbau	10
2.2.1	Stoßwellenvakuum	12
2.2.2	Vormischapparatur	12
2.2.3	Geschwindigkeitsmessung der Stoßfront	14
2.2.4	Signalaufnahme und Steuerungsaufgaben	16
2.2.5	Die Software der Messungen	18
2.3	Berechnung der Zustandsdaten	19
2.3.1	Einfallende Welle	19
2.3.2	Reflektierte Welle	21
2.3.3	Empirische Gaseigenschaften	21
2.3.4	Abschätzung der Stoßwellengeschwindigkeit	22
2.4	Überprüfung der Stoßwellenanlage am Beispiel der Dissoziation von N_2O	22
2.5	Signalauswertung	23
2.5.1	Absorptionsprofile	23
2.5.2	Optische Dichte	25
2.5.3	Messdauer	25
2.5.4	Geschwindigkeitskonstanten	26
2.5.4.1	Erster Ordnung (k_1)	26
2.5.4.2	Zweiter Ordnung (k_2)	26
2.5.5	Verwendete Gase	27
3	Absorptionskoeffizient von Difluorcarben (CF_2)	29
3.1	Zweidimensionale Erweiterung der Sulzer-Wieland Gleichung	29
3.2	Literaturwerte	31

3.3	Messungen	33
4	Tetrafluorethen (C₂F₄)	35
4.1	Gleichgewichtskonstante K_c	35
4.2	Geschwindigkeitskonstante $k_{(4/1)}$ für die Dissoziation	38
4.3	Modellierung der Geschwindigkeitskonstanten	40
4.3.1	Potentialparameter	41
4.3.2	Hochdruck-Geschwindigkeitskonstanten $k_{(4/1),\infty}$ und $k_{(4/2),\infty}$	45
4.3.3	Niederdruck-Geschwindigkeitskonstante $k_{(4/1),0}$	46
4.4	Falloff-Kurven	48
4.5	Literaturwerte	50
5	Hexafluorpropen (C₃F₆)	51
5.1	Messwerte	51
5.1.1	Trägergaskonzentration	53
5.1.2	Ausbeute	54
5.1.3	Absorption des Muttermoleküls	54
5.1.4	Reaktionswege	55
5.1.5	Geschwindigkeitskonstante k	56
5.2	Analyse mit Hilfe quantenchemischer Modellierungen	57
5.2.1	Modellierungsmethoden	57
5.2.2	Energieprofile der Dissoziationswege	57
5.2.3	MEP-Potentiale	59
5.2.4	Geschwindigkeitskonstanten	59
5.2.4.1	Berücksichtigung von Falloff-Effekten für k	62
5.3	Reaktionswege	66
5.3.1	Ausbeuten	66
5.3.2	C ₃ F ₆ -Bildung	67
6	Hexafluorcyclopropan (c-C₃F₆)	69
6.1	Messwerte	69
6.1.1	Ausbeute	71
6.1.2	Reaktionswege	71
6.1.3	Temperaturabhängigkeit	72
6.1.4	Geschwindigkeitskonstanten	72
6.2	Analyse mit Hilfe quantenchemischer Modellierungen	73
6.2.1	Modellierungsmethoden	74
6.2.2	Dissoziationswege	74
6.2.3	Temperatur- und Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten	75
6.2.3.1	Reaktion $2\text{CF}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{F}_4$ (4/2)	75
6.2.3.2	Reaktion $\text{c-C}_3\text{F}_6 \longrightarrow \text{CF}_2 + \text{C}_2\text{F}_4$ (6/1)	77

6.2.3.3	Reaktion $\text{CF}_2 + \text{C}_2\text{F}_4 \longrightarrow \text{c-C}_3\text{F}_6$ (6/3)	79
6.2.4	Gleichgewichtskonstante $K_{c,1}$	80
6.2.5	Geschwindigkeitskonstanten $k_{(6/1)}$ und $k_{(6/3)}$	81
7	Zusammenfassung und Ausblick	83
7.1	Difluorcarben (CF_2)	83
7.2	Tetrafluorethen (C_2F_4)	83
7.3	Hexafluorpropen (C_3F_6)	85
7.4	Hexafluorcyclopropan ($\text{c-C}_3\text{F}_6$)	86
7.5	Ausblick	87
A	Tabellenwerke	91
A.1	Tetrafluorethen (C_2F_4)	91
A.2	Hexafluorpropen (C_3F_6)	94
A.3	Hexacyclofluorpropan ($\text{c-C}_3\text{F}_6$)	96
	Abbildungsverzeichnis	105
	Tabellenverzeichnis	107

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Fluorierte Kohlenwasserstoffe

Die in dieser Arbeit untersuchten Perfluorcarbone werden einerseits als Kälte- und Löschmittel im industriellen Maßstab eingesetzt, andererseits dienen sie als Vorstufen der Synthese verschiedener Chemikalien und insbesondere Polymeren. Prominentes Beispiel ist das Tetrafluorethen (C_2F_4), welches in polymerisierter Form (PTFE) unter dem Markennamen Teflon® bekannt ist. Das breite Anwendungsspektrum führt zu einer Massenproduktion und in Folge zu einem hohen Eintrag in die Atmosphäre.

Nachdem das Montreal-Protokoll 1989 den Einsatz der bis dahin weit verbreiteten Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe (FCKW), sowie bromierter Kohlenwasserstoffe begrenzt hat, um dem weltweiten Ozonabbau entgegenzuwirken, werden teil- oder vollfluorierte Kohlenwasserstoffe (FKW bzw. PFKW) als Substitute genutzt. Diese zeigen kaum ein Ozonabbaupotential und schädigen daher die Ozonschicht nur wenig.

Mittlerweile gilt jedoch als erwiesen, dass der Einfluss der FKW und PFKW auf den Treibhauseffekt und den damit verbundenen anthropogenen Klimawandel erheblich ist. Besonders durch den Einsatz als Kältemittel in Kühlkreisläufen gelangen große Mengen der fluorierten Verbindungen in die Atmosphäre.

Auf Grund dessen verbietet die Richtlinie 2006/40/EG des Europäischen Parlaments vom 17.05.2006 den Einsatz von FKW mit einem Treibhauspotential (Global Warming Potential) größer als 150. Perfluorcarbone besitzen jedoch ein GWP > 5000 und zeigen darüber hinaus extrem lange atmosphärische Verweilzeiten (> 3000 Jahre). Damit sind FKW zum viertgrößten Faktor für den Treibhauseffekt neben CO_2 , CH_4 und N_2O . Es ist daher zu erwarten, dass die Nutzung dieser Stoffe in Zukunft noch weiter eingeschränkt werden muss.

Die langen Verweilzeiten bedingen eine sorgfältige Untersuchung der Abbauprozesse, um etwaige Langzeitwirkungen des Atmosphäreintrags besser abschätzen zu können.

1.2 Anthropogener Klimawandel

Seit Mitte des 19. Jahrhunderts ist ein Anstieg der weltweiten Durchschnittstemperatur zu beobachten. Der Klimazustand, welcher die letzten Jahrhundertaende die Erde geprägt hat, wird durch Milankovic-Zyklen erklärt. Dabei handelt es sich um zeitvariante Muster der Solarkonstante, also eine Veränderung der Sonneneinstrahlung, die den Wechsel zwischen Warm- und Eiszeiten verursacht.

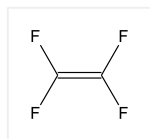
Planetare Ursachen für veränderte Sonneneinstrahlung über einige Jahrtausende liegen in der Präzession der Erdrotationsachse, der Erdschiefe, sowie der Exzentrizität. Jeder dieser Faktoren ändert sich im Laufe langer Zyklen (20.000 bis 100.000 Jahre), woraus eine Änderung der lokalen Sonneneinstrahlung folgt. Während die Gesamteinstrahlung im Mittel gleich bleiben kann, ist die lokale Änderung (dadurch bedingt, dass ein Großteil der Landmasse auf der Nordhalbkugel liegt) so großflächig, dass sich das Klima weltweit verändert. Es gibt wahrscheinlich noch weitere und komplexere Zusammenhänge zwischen planetaren und solaren Einflüssen, die das Klima auf der Erde nachhaltig beeinflussen können. [1–3]

Inzwischen gibt es einen weiteren Effekt – den anthropogenen Klimawandel. Durch den Eintrag von Treibhausgasen in die Atmosphäre wird ein Abstrahlen von langwelliger Infrarotstrahlung ins All wirksam verhindert, was zu einer Temperaturerhöhung führt. Der 5. Sachstandsbericht des IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) vermutet eine hohe Wahrscheinlichkeit dafür, dass bis zu 50 % der momentanen Klimaveränderungen durch den Menschen verursacht werden. [4]

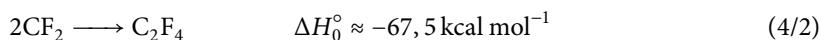
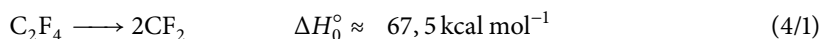
Besonders auffällig ist dabei die Geschwindigkeit mit der der Wandel vonstatten geht. Während der letzten 65 Millionen Jahre gab es wahrscheinlich keine entsprechend schnelle Erwärmung. Derzeit beziffert das IPCC den Anstieg mit 0,85°C in den Jahren von 1880 bis 2012. Der Einfluss des Menschen beruht im Wesentlichen auf dem Eintrag von Treibhausgasen (CO₂, N₂O, CH₄ und FKW) in die Atmosphäre. Wesentliche Ursachen sind dabei die Nutzung fossiler Brennstoffe, großflächige Entwaldung und die Viehwirtschaft. Die Gase führen zu einem Rückhalt von infraroter Wärmestrahlung in der Troposphäre. Mit der Erwärmung werden zahlreiche Auswirkungen verbunden, die das Klima nachhaltig verändern können. Das Abschmelzen der Polkappen, die verringerte Stärke des Golfstroms und die weltweite Zunahme von Extremwetterereignissen könnten dabei Beispiele sein.

Da sich das Klima aus einem Zusammenwirken sehr vieler Einzelfaktoren zusammensetzt, ist es von eminenter Wichtigkeit, so viele Informationen wie möglich zu erhalten, damit ein Gesamtbild entstehen kann. Deshalb ist es notwendig die Abbauprozesse von Perfluorcarbonen genau zu untersuchen, um herauszufinden, wie diese in der Atmosphäre wirken könnten und welche Folgeprodukte entstehen können. [5]

1.3 Tetrafluorethen (C_2F_4)



Die Reaktion $C_2F_4 \longleftrightarrow CF_2$ ist bereits in der Vergangenheit einige Male sowohl experimentell, als auch theoretisch untersucht worden. Festgestellt wurde, dass sich die Dissoziationsreaktion (4/1) weit vom Hochdruckgrenzfall entfernt befand [6]. Für eine vollständige Charakterisierung der Dissoziationsreaktion sollte deshalb eine temperatur- und druckabhängige Geschwindigkeitskonstante $k_{(4/1)}$ für den gesamten Falloff-Bereich bestimmt werden. Erste Versuche hierzu finden sich in der Literatur [6–10]. Allerdings wurden bei den Untersuchungen zu einfache Annahmen bezüglich der Druckabhängigkeit gemacht.



Untersuchungen der Rekombinationsreaktion (4/2) und der zugehörigen Geschwindigkeitskonstante $k_{(4/2)}$ zeigten bei steigender Temperatur eine zunehmende Abweichung vom Hochdruckverhalten, wie es bei tiefen Temperaturen typisch ist. Dies wurde zuerst in den Untersuchungen von [11] bei 900 K beobachtet. Weitere Experimente [12–18] konnten diesen Effekt nicht bestätigen, da diese in der Nähe des Hochdruckgrenzbereiches durchgeführt wurden.

Im vorliegenden Experiment sollen zuerst die Geschwindigkeitskonstanten der Dissoziations- (4/1) und der Rekombinationsreaktion (4/2) bestimmt werden. Mit diesem Ergebnis erhält man in Folge Zugang zur Gleichgewichtskonstante K_c , deren Werte in vergangenen Untersuchungen [6, 8, 10] erhebliche Divergenz aufwiesen.

Eine Fehlerquelle für die Inkonsistenz in den Gleichgewichtskonstanten sind die nicht unerheblichen Unterschiede für die verwendeten Absorptionskoeffizienten ϵ des Dissoziationsproduktes CF_2 . Der Absorptionskoeffizient wird deshalb in eigenen Messungen mit C_2F_4 und CF_3H als CF_2 -Quellen neu bestimmt und mit den Literaturdaten abgeglichen.

Die präzise Bestimmung der Gleichgewichtskonstante K_c ermöglicht in Folge die Charakterisierung der Reaktionsenthalpie $\Delta H_{R,0}^\circ$. Diese ist mit der Bildungsenthalpie $\Delta H_{f,0}^\circ$ von CF_2 verknüpft. Bisherige experimentelle Untersuchungen liefern für $\Delta H_{f,0}^\circ$ Werte von $-156,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ [19] bzw. aus neueren Untersuchungen Werte von $-161,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ [20–22], die es zu überprüfen gilt.

Ein Vergleich verschieden kombinierter Literaturwerte von $\Delta H_{f,0}^\circ$ zeigt eine gewisse Unsicherheit bezüglich des resultierenden Wertes von $\Delta H_{f,0}^\circ$ (alle Werte in kcal mol^{-1}),

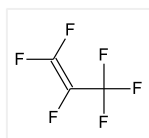
[23] vergleichbar mit [24–26]):

$$\begin{aligned} \Delta H_{f,0,[19]}^{\circ}(\text{C}_2\text{F}_4) &= -160,5 & \Delta H_{f,0,[23]}^{\circ}(\text{CF}_2) &= -46,6 & \Delta H_{R,0}^{\circ} &= 67,3 \\ \Delta H_{f,0,[21]}^{\circ}(\text{C}_2\text{F}_4) &= -160,59 & \Delta H_{f,0,[21]}^{\circ}(\text{CF}_2) &= -45,82 & \Delta H_{R,0}^{\circ} &= 68,9 \\ & & & & \Delta H_{R,0,[27]}^{\circ} &= 69,4 \end{aligned}$$

Da $\Delta H_{R,0}^{\circ}$ im Exponenten auftritt, sollte es möglich sein, im Rahmen der Untersuchungen von $k_{(4/1)}$, $k_{(4/2)}$ und der Temperaturabhängigkeit von K_c , eine präzisere Antwort über diese Größen zu erhalten

Da nicht alle aufkommenden Fragen direkt aus den Messdaten beantwortet werden können, wird parallel zu den Experimenten eine quantenchemische Modellierung durchgeführt. Die Kombination der jeweils gewonnen Erkenntnisse sollte so eine umfassende Beschreibung der oben genannten Fragestellungen ermöglichen.

1.4 Hexafluorpropen (C_3F_6)

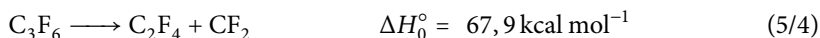
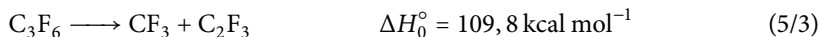
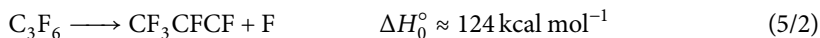
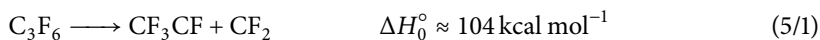


Die Dissoziation von Hexafluorpropen (C_3F_6) verläuft auf einer Reihe verschiedener Reaktionswege. In der Vergangenheit sind bereits einige Untersuchungen diesbezüglich vorgenommen worden. Darunter ist die UV-Photolyse von C_3F_6 bei 193 nm [28] und IR-Multiphotonen-Dissoziation [29,30]. Beide Experimente lieferten jeweils unterschiedliche Primärprodukte mit verschiedenen Verteilungsverhältnissen:

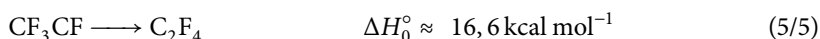
UV-Photolyse [28]	CF_2	(0, 42)
	F	(0, 41)
	CF_3	(0, 17)
IR-Multiphotonen- dissoziation [29, 30]	CF_2	(0, 8)
	CF_3	(0, 2)
	CF_3CF	(—)
	C_2F_4	(—)

Unter der Annahme, dass die Dissoziation in beiden Fällen von vibrationsangeregten Molekülen im elektronischen Grundzustand ausgeht, lassen sich die detektierten

Produkte folgenden Reaktionen zuweisen¹:



Dabei wäre (5/4) der thermochemisch günstigste Reaktionskanal, die Abschätzungen aus [32] lassen jedoch eine Energiebarriere von 80 – 90 kcal mol⁻¹ vermuten. Als Folgereaktion von (5/1) kommt die Reaktion:



in Frage wofür [33] eine Energiebarriere von 37,5 kcal mol⁻¹ abgeschätzt wird.

Die Untersuchungen auf Basis der UV-Photolyse und der IR-Multiphotonen-Dissoziation weisen weder die gleiche Energieverteilung, noch die gleiche thermische Verteilung auf. Die Referenzen [34–37] – und insbesondere der Übersichtsartikel [32] – diskutieren die Geschwindigkeitskonstanten und Reaktionswege für die Pyrolyse von C₃F₆, kommen aber zu keinem einheitlichen Ergebnis. Ein wesentlicher Grund dürfte in der Schwierigkeit liegen, aus den Endprodukten eines komplexen Reaktionsmechanismus auf diese Informationen zu schließen, so wie es bisher getan werden musste.

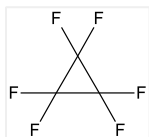
Messungen, die möglichst direkte Rückschlüsse auf Geschwindigkeitskonstanten und die Verteilungsverhältnisse der unterschiedlichen Reaktionswege bieten, erscheinen deshalb wünschenswert. Einen möglichen Zugang sollten thermische Dissoziationsexperimente gewähren können. Aufgrund des großen und ausführlich untersuchten Absorptionskoeffizienten und der Beteiligung an den wichtigsten Reaktionsschritten bieten sich Absorptionsmessungen von CF₂ an. Durch Berücksichtigung der resultierenden CF₂-Ausbeuten sollten indirekt Rückschlüsse auf die Charakteristik eventueller Sekundärreaktionen möglich sein.

Ein interessanter Aspekt im Hinblick auf das nachfolgende Kapitel ist das mögliche Zwischenprodukt CF₂CF₂CF₂ [38] von Reaktion (5/4). Dieses könnte im Rahmen der Dissoziation von c-C₃F₆ ebenfalls eine Rolle spielen.

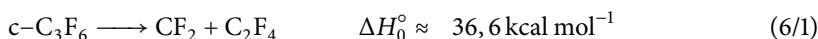
Da die verschiedenen Reaktionswege miteinander konkurrieren und sich zum Teil beeinflussen, erscheint die Analyse der Dissoziation nicht einfach. Abhängig von Druck und Temperatur könnten die Bindungsbrüche der lockeren aktivierten Komplexe (5/1)–(5/3) über die starr aktivierten Komplexe (5/4) mit dem niedrigeren Wert für ΔH₀^o dominieren. Ein Rückgriff auf quantenchemische Rechnungen [31,32,39–41] sollte es jedoch möglich machen, die Unsicherheiten auszuräumen.

¹Die Reaktionsenthalpien sind den Referenzen [21,28,31] entnommen.

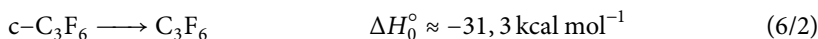
1.5 Hexafluorocyclopropan (*c*-C₃F₆)



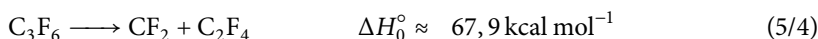
Die thermische Dissoziation von *c*-C₃F₆ (6/1) ist in der Vergangenheit nur in einem einzigen Experiment [42] untersucht worden. Hierbei wurden Messungen in einem kleinen Temperaturbereich von 526 – 549 K vorgenommen. Dem gegenüber stehen eine Reihe von theoretischen Untersuchungen [38–41]. Eine Einordnung der zum Teil widerprüchlichen Ergebnisse liefert auch hier der Übersichtsartikel [32].



Die quantenchemischen Rechnungen aus [41] deuten für die Reaktion (6/1) auf einen Übergangszustand mit 49,6 kcal mol⁻¹ hin. Außerdem bestimmen sie einen Übergangszustand bei 62,6 kcal mol⁻¹ für die Isomerisierung:



Ältere quantenchemische Rechnungen [39, 40] liefern dagegen Hinweise für den bereits im vorangegangenen Abschnitt angedeuteten Reaktionsweg mit zwei Übergangszuständen und dem Zwischenprodukt CF₂CF₂CF₂, analog der bereits vorgestellten Reaktion:

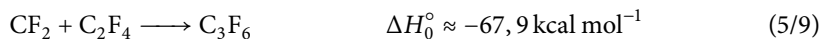


Für eine genaue Untersuchung des primären Dissoziationsweges (6/1) wird daher ein analoges Vorgehen gewählt. Experimentelle Messungen der UV-Absorption von CF₂, unterstützt von neuen quantenchemischen Modellierungen [43], sollten eine Beschreibung der kinetischen Eigenschaften ermöglichen. Hierbei wird die Temperatur- und Druckabhängigkeit für die Reaktion zu charakterisieren sein. Eine Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration ist dagegen nicht zu erwarten.

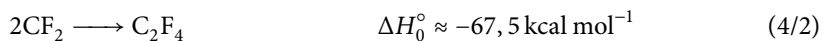
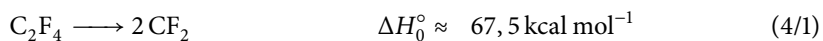
Im Gegensatz zu der experimentellen Untersuchung der Dissoziationsreaktionen sind für die möglichen Rekombinationsreaktionen von CF₂ + C₂F₄ bereits eine Reihe von Untersuchungen [13, 37, 41, 42, 44–47] durchgeführt worden. Kinetische Analysen finden sich dabei vorwiegend als Teil komplexerer Reaktionsmechanismen in [41, 48–50]. Der überwiegende Teil an experimentellen Untersuchungen legt dabei den Reaktionsweg mit dem Produkt *c*-C₃F₆ nahe:



Die Referenzen [13, 41, 44, 45] sehen dabei (6/3) als dominante Reaktion an. Die im vorherigen Abschnitt erwähnte mögliche Rekombinationsreaktion mit C₃F₆ als Produkt wird in [37, 46, 47] diskutiert:



Neben den Untersuchungen zur Charakteristik der Primärreaktionen (6/1) und (6/3) bietet sich die Dissoziation von *c*-C₃F₆ bei niedrigen Temperaturen auch als CF₂-Quelle an. Da die Temperaturen deutlich unter der Dissoziationstemperatur von C₂F₄ liegen, ermöglicht dies, die bereits angesprochenen Reaktionen (4/1) und (4/2) für einen erweiterten Temperaturbereich zu analysieren:



Ein Schwerpunkt der Untersuchung zu (4/1) bzw. (4/1) wird dabei auf die Druckabhängigkeit gelegt werden.

Kapitel 2

Experimentelle Technik

Im Zentrum dieser Arbeit steht die seit vielen Jahren erfolgreich eingesetzte Stoßwellentechnik. Mit diesem Verfahren ist es möglich, für einen weiten Bereich von Temperaturen und Drücken, Dissoziations- und Rekombinationsprozesse in gasförmigen Molekülgemischen optisch zu untersuchen. Eine grundlegende Erläuterung der Zusammenhänge findet sich in der Literatur [51, 52]. Im Folgenden werden deshalb nur die für das Verständnis dieser Arbeit notwendigen Aspekte erläutert.

2.1 Stoßwellen

Stoßwellenapparaturen bestehen aus einem Hochdruck- und einem Niederdruckteil. Beide Segmente des Stoßrohres sind durch eine Aluminiummembran getrennt. Im Niederdruckteil befindet sich während des Experimentes das zu untersuchende Testgasgemisch, bestehend aus einer kleinen Menge des Probemoleküls und einem Trägergas. Im Hochdruckteil wird ein niedermolekulares Treibgas eingeleitet. Der Druckanstieg des Treibgases führt in der Folge zum Bersten der Aluminiummembran und einer Expansion in den Niederdruckteil. Im Testgas entstehen so Verdichtungsstellen, die nach einer Laufzeit von ungefähr zehn Rohrdurchmessern eine ebene Stoßfront bilden. Die Stoßwellenfront breitet sich mit Überschallgeschwindigkeit durch das Testgas aus.

Die Stoßfront lässt sich als eine Diskontinuitätsfläche [53] beschreiben, für die der Massenstrom durch die Fläche von Null verschieden ist. Aus den Randbedingungen für Diskontinuitätsflächen mit Bezug auf Stetigkeit des Massenstroms, des Energiestroms und des Impulstroms, lassen sich die Charakteristiken der Stoßwellen ableiten. Zum einen sind die Geschwindigkeitskomponenten senkrecht zur Flächennormalen der Gasteilchen auf der Stoßfront stetig. Zum anderen erleiden Dichte, Druck und die Geschwindigkeitskomponente in Richtung der Diskontinuitätsfläche einen Sprung. Dies gilt ebenfalls für alle thermodynamischen Größen. Für das Testgas bedeutet

dies in Folge eine Komprimierung und Erhitzung, die für Zeiten der Größenordnung Millisekunden aufrecht erhalten wird.

Des Weiteren bedingen die Charakteristiken der Stoßwellenfront einen Brechungsindexgradient, der bei optischen Beobachtungsverfahren zu einer Ablenkung des Analyselichts führt. Man spricht auch von einer Schliere. Als solches markiert das Maximum das Eintreffen der einlaufenden und reflektierten Wellenfront.

Untersuchung der in der Gasphase ablaufenden Prozesse werden am besten kurz vor dem Rohrende im Niederdruckteil ausgeführt. Sowohl die einlaufende, als auch die reflektierte Stoßwellenfront, lassen sich hier beobachten. Letztere entsteht, wenn die einlaufende Stoßwellenfront am senkrecht zur Ausbreitungsrichtung stehenden Rohrende des Niederdruckteils reflektiert wird. Das Testgas wird hierbei nochmals komprimiert und erhitzt. In idealer Näherung kommt das Gas hinter der reflektierten Stoßwelle zur Ruhe. Die Trägergasatome in der einfallenden und reflektierten Stoßwelle bilden hierbei ein homogenes Wärmebad. Kontakte der reagierenden Probenmoleküle mit der Wand lassen sich bei geeigneter Dimensionierung des Stoßwellenrohres vernachlässigen.

Das Eintreffen der reflektierten Welle begrenzt den Zeitbereich für Beobachtungen hinter der einfallenden Stoßwelle. Die Messzeiten für die reflektierte Stoßwelle werden dagegen durch Verdünnungswellen begrenzt, die sich innerhalb des Stoßwellenrohres vom Hochdruckteil her ausbreiten.

Die Zeitauflösung der Beobachtungen ist im Wesentlichen durch die Dicke der Stoßfront begrenzt. Dieser Parameter hängt von der Ausbreitungsgeschwindigkeit und dem im Niederdruckbereich gewählten Vordruck des Testgases ab.

Mit der Möglichkeit, durch Variation der Stoßwellengeschwindigkeit und des Testgasdrucks im Niederdruckteil, einen breiten Temperatur- und Druckbereich zu untersuchen, eignet sich die Stoßwellentechnik ideal zur Untersuchung der Kinetik von schnellen Gasphasenreaktionen.

2.2 Experimenteller Aufbau

Die verwendete Stoßwellenapparatur (Abb. 2.1) besteht aus einem Aluminiumrohr mit einem Innendurchmesser von 100 mm und einer der Wandstärke von 10 mm. Der Niederdruckteil hat eine Länge von 4,15 m und ist mit dem 2,80 m langen beweglich gelagerten Hochdruckteil durch Schnappverschlüsse verbunden. Die Enden der Aluminiumrohrsegmente sind dabei in Stahlblöcke eingeschraubt und verklebt, um die Aufnahme der Schnappverschlüsse bzw. die Montage der Endplatten zu erlauben. Als Membran eingesetzt werden fett- und staubfreie Aluminiumfolien mit

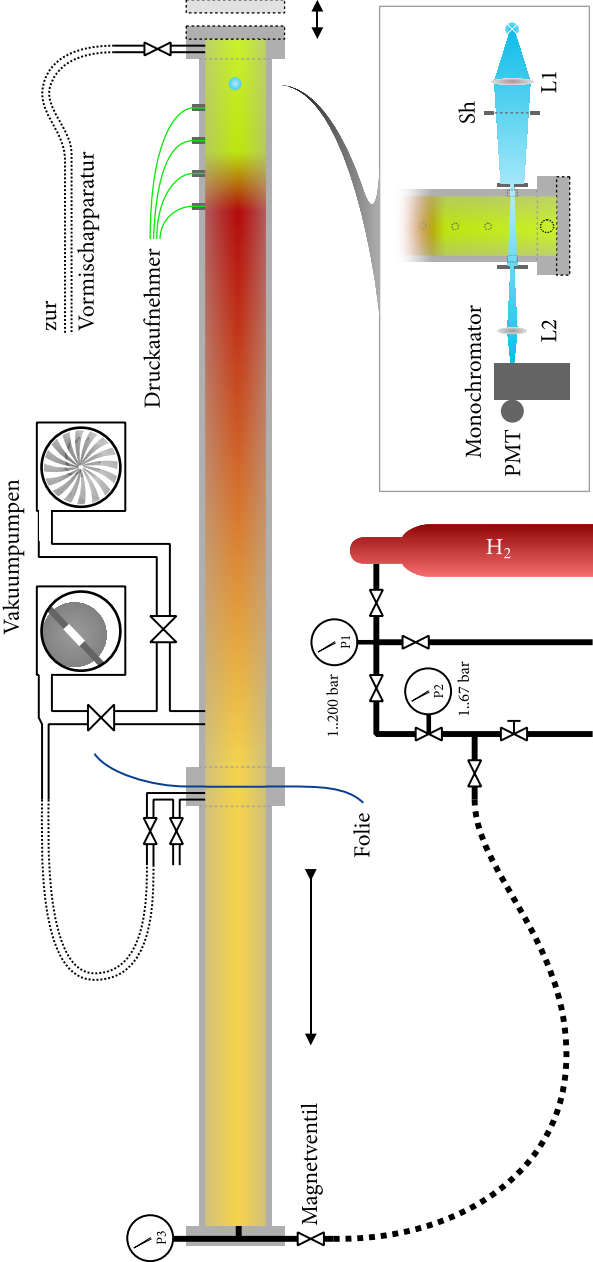


Abb. 2.1: Aufbau der Stoßwellenapparatur.

einer Stärke von 0,01, 0,1, 0,2 und 0,4 mm. Die Abdichtung zwischen Membran und Stahlblöcken erfolgt dabei mittels geeignet gewählter FKM O-Ringe. Die Endplatte im Niederdruckteil ist ebenfalls mit einem FKM O-Ring abgedichtet und lässt sich nach jeder Messung zur notwendigen Reinigung des Stoßrohres entfernen.

Die Wahl der Membrandicke und des Testgasbefülldrucks im Niederdruckteil, ermöglicht Druck und Konzentration in einem weiten Bereich für die einfallende bzw. reflektierte Welle zu variieren. Die erzielten Druckunterschiede sind dabei im Bereich von bis zu vier Größenordnungen.

Als Treibgas für den Hochdruckteil wird H_2 eingesetzt, das über ein ferngesteuertes Magnetventil zugeführt wird (siehe Abb. 2.1).

2.2.1 Stoßwellenvakuum

Für die Funktion der Stoßwelle ist es nötig, vor dem Einfüllen des Test- und Treibgases, die durch die Aluminiummembran getrennten Stoßwellensegmente zu evakuieren. Hierzu wird für beide Segmente in einem ersten Schritt eine Drehschieberpumpe vom Typ Pfeiffer Duo 18 eingesetzt. Unterschreitet der Druck im Niederdruckteil $5 \cdot 10^{-5}$ bar wird die Verbindung zwischen Drehschieberpumpe und Niederdruckteil getrennt. Stattdessen übernimmt nun eine Turbopumpe vom Typ Pfeiffer TPU 240 die weitere Evakuierung. Die Drehschieberpumpe bleibt bis zum Start der Messung mit dem Hochdruckteil der Apparatur verbunden. Messungen können durchgeführt werden, sobald Drücke kleiner $5 \cdot 10^{-5}$ bar im Niederdruckteil erreicht werden.

2.2.2 Vormischapparatur

Die Vorbereitung des Testgases erfolgt in einem mit der Stoßwelle verbundenen Mischteil (Abb. 2.2). Als Trägergas wird hier Argon (Ar) eingesetzt. Die Probengase variieren in Typ und Handhabung. Um ein Testgasgemisch mit konstanten Eigenschaften über eine Messdauer von bis zu zwei Tagen zur Verfügung stellen zu können, werden Trägergas und Testgas in ein oder zwei Glaskolben mit einem Volumen von jeweils 100 l vorgemischt.

Das verwendete Ar stammt hier aus einer handelsüblichen 50 l/200 bar Druckgasflasche, das über eine Oxyorb-Kartusche zum Entfernen von O_2 und H_2O aus dem Gasstrom in die Glaskolben geleitet wird. Über eine Kombination aus Druckminderer und Regulierventilen wird Ar mit einer Genauigkeit von 0,1 mbar in die Mischkolben eingeleitet.

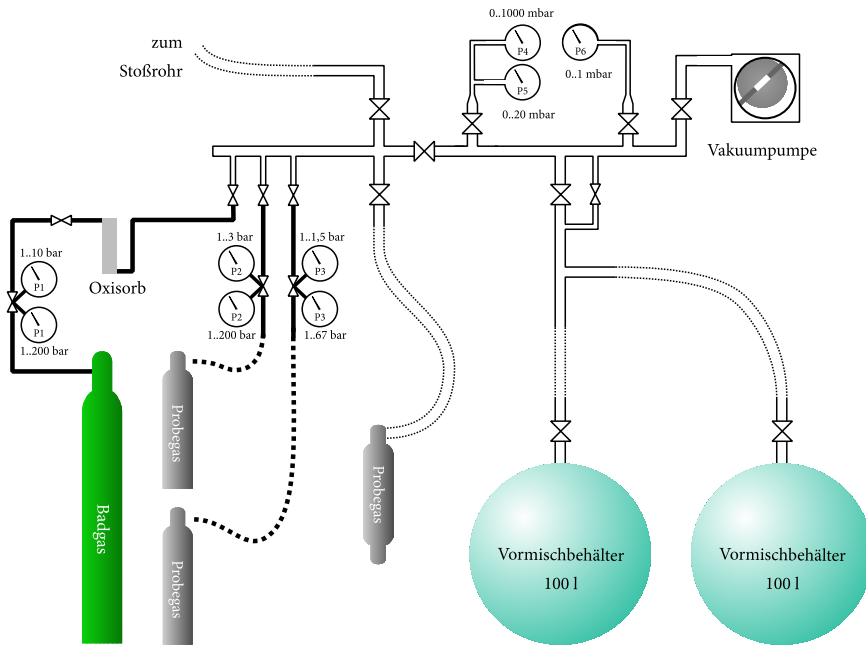


Abb. 2.2: Aufbau der Vormischapparatur mit Vakuum- und Hochdruckbereich.

Die Probegase stammen aus handelsüblichen Druckbehältern und werden – ähnlich wie das Trägergas – über eine Kombination aus hochgenauem Druckminderer und Feinstregulierventil in die Mischkolben geleitet. Wenn notwendig werden die Probegase vorgereinigt. Sollten die Probegase in der Folge bei Drücken unter 1 bar vorliegen, werden sie über ein Vakuumregulierventil in die Mischkolben eingebracht. In beiden Fällen lässt sich ein Befülldruck in der Größenordnung von 10^{-5} bar reproduzieren.

Zur Druckmessung im Mischteil wird eine Kombination aus zwei MKS Absolutdruckmessern des Typs 627D (0-20 mbar und 0-1000 mbar) mit einer Genauigkeit von 1,5 % eingesetzt. Um eine optimale Vermischung von Testgas und Probegas zu erreichen und die Druckmesser in einem idealen Messbereich zu betreiben, beginnt das Erstellen einer Gasmischung mit dem Befüllen der Mischkolben auf einen Druck von rund 10 mbar Ar. Anschließend wird die gewünschte Menge an Probegas eingeleitet. Zum Abschluss werden die Mischkolben mit Ar auf 950-975 mbar aufgefüllt.

Das Vakuum in der Vormischapparatur wird mittels einer Drehschieberpumpe vom Typ Alcatel Pascal 2005 erzeugt. Erzielt werden hierbei Drücke unterhalb von 10^{-3} bar. Die Überprüfung der Güte des Vakuums erfolgt dabei mittels eines beheizten MKS Absolutdruckmesser vom Typ 621C (0-1 mbar).

Die Vormischapparatur ist in Höhe der Messstrecke mit dem Niederdruckteil des Stoßrohres verbunden und ermöglicht so das Einleiten des Testgasgemisches. Die Bestimmung des Vordrucks im Rohr erfolgt mit den bereits erwähnten MKS Absolutdruckmessern des Typs 627D.

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen werden Messungen zur zeitaufgelösten Absorptionsspektroskopie durchgeführt. Als Lichtquelle dient hierbei eine Xenon-Kurzbogenlampe von Osram (XBO 150 W/4 [54]). Vom tiefen UV-Bereich und bis hin zu 450 nm weist dieser Lampentyp ein glattes Spektrum auf und erleichtert so die freie Wahl der zu untersuchenden Wellenlänge.

Um Kühlung und Betriebssicherheit zu gewährleisten, ist die Lichtquelle in einem Lampengehäuse vom Typ Hamamatsu E2420 untergebracht. Das Lampengehäuse ist in drei Achsen verstellbar aufgehängt, um die Justage nach einem Lampenwechsel zu gewährleisten. Eine Quarzglaslinse (L1) der Brennweite 50 mm sorgt für einen möglichst parallelen Strahlengang durch die Messstrecke der Stoßwelle. Direkt hinter der Quarzlinse ermöglicht ein Shutter (Sh) die Steuerung des Photonenstroms. Begrenzt wird der Strahlengang auf beiden Seiten des Stoßrohres durch senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Stoßwelle aufgestellten Schlitzblenden mit einer Breite von 1 mm. Die Breite der Schlitzblenden bestimmt für den verwendeten Experimentalaufbau gleichzeitig die physikalische Grenze der erzielbaren Zeitauflösung.

Der optische Strahlengang wird durch plane Tetrasilfenster mit kreisförmiger Öffnung ($\varnothing 14,2$ mm) durch den Niederdruckteil des Stoßrohres geführt. Der Mittelpunkt der Fensteröffnungen ist 90 mm von der Endplatte entfernt. Die Messstrecke im Inneren des Stoßrohres ist, durch die Konstruktion der Fenster bedingt, 94 mm lang und damit etwas kleiner als der eigentliche Rohrdurchmesser.

Die Auswahl der zu untersuchenden Wellenlängen erfolgt mittels eines Monochromators der Firma Zeiss (MQ 3) mit vorgeschalteter Quarzlinse (L2) der Brennweite 100 mm. Der Monochromator erlaubt die Wahl der Eingangsschlitzbreite, die im direkten Zusammenhang mit der Breite des betrachteten Wellenlängenbereiches steht. An den Ausgang des Monochromators montiert ist ein Photomultiplier vom Typ Hamamatsu 1P28.

2.2.3 Geschwindigkeitsmessung der Stoßfront

Für die Ermittlung der Ausbreitungsgeschwindigkeit im Stoßrohr wurde ursprünglich eine Konstruktion aus vier in der Rohrwand angebrachten Platinstreifen-Sensoren verwendet. Die Sensoren waren dabei in den Abständen 1,25 m, 0,85 m, 0,45 m und 0,05 m von der optischen Messstrecke entfernt auf der Rohroberseite bündig mit der Innenwand des Stoßrohres eingelassen. In der Vergangenheit erwiesen sich diese

Sensoren jedoch als empfindlich gegenüber Beschädigungen durch Membranreste und nicht zu vermeidenden Rohrreinigungen. Auch war die Kalibration der Auslöseschwelle vergleichsweise aufwendig. Im Rahmen dieser Arbeit wird darum ein zuverlässiger und einfach zu handhabender Ersatz eingeführt.

Ein geeigneter Ersatz muss dabei eine Reihe von Eigenschaften erfüllen. Er muss Druck- oder Temperaturänderung schnell genug registrieren. Es sollte eine Temperaturfestigkeit bis 450 K gegeben sein, eine Druckfestigkeit bis 50 bar, außerdem ein gewisses Maß an Korrosionsfestigkeit; auch sollten die Messergebnisse nicht durch auftretende Vibrationen verfälscht werden. Eine automatische Nullstellung ist ebenfalls wünschenswert, um häufige manuelle Kalibrationen zu vermeiden.

Erfüllt werden diese Vorgaben von dem piezoelektrischen Druckaufnehmer des Typs Kistler 603B. Verglichen mit den alten Platinstreifen-Sensoren, weist dieser Sensortyp eine deutlich geringere Baugröße auf. Dies macht es möglich, ihn in die vorhandenen Sensoröffnungen am Stoßrohr einzupassen. Wie bei den alten Sensoren wurde darauf geachtet, die Sensorfläche möglichst bündig mit der Stoßrohrinnenwandung abschließen zu lassen, um Störungen in der Stoßwellengrenzschicht und daraus möglicherweise resultierende Turbulenzen zu vermeiden.

Die geringen Ladungsverschiebungen der einzelnen piezoelektrischen Druckaufnehmer werden durch nachgeschaltete Kistler Ladungsverstärker vom Typ 5018A in den Spannungsbereich von -8 bis 10 V verstärkt. Unabhängig von den, durch die Messparameter variierenden Maximaldrücken, in der passierenden Stoßwellenfront wird so die Anpassung der Signalamplitude möglich. Die Ladungsverstärker erlauben außerdem eine Kalibration mit den sensorspezifischen Eichwerten. Für ein wählbares Zeitfenster korrigieren die Verstärker selbsttätig den Nullpunkt. Um Beeinflussungen der Messungen durch den Korrekturmechanismus auszuschließen, sollte das Zeitfenster lang verglichen mit der Messauflösung, aber kurz verglichen mit den Druckänderungen durch Evakuieren und Befüllen sein. Die Ladungsverstärker erlauben über externe Schnittstellen die Konfiguration und Steuerung mittels einer EDV-Anlage.

Um die Anforderungen für die Messwerterfassung der eingesetzten Drucksensoren möglichst simpel zu halten, wird darauf verzichtet, die vier Druckprofile analog zu erfassen. Stattdessen wird jeder Verstärkerausgang mit einer Komparatorschaltung bestückt, die beim Erreichen einer einstellbaren Schaltschwelle einen TTL Puls auf einen gemeinsamen Ausgang legt. Hierbei erzeugt jede Komparatorschaltung nur einen TTL-Puls pro Messdurchgang und muss für einen weiteren Messdurchgang zurückgesetzt werden. Die Länge der TTL-Pulse ist so kurz gewählt, dass bei den zu erwartenden Stoßwellenausbreitungsgeschwindigkeiten keine Überlappungen auftreten können.

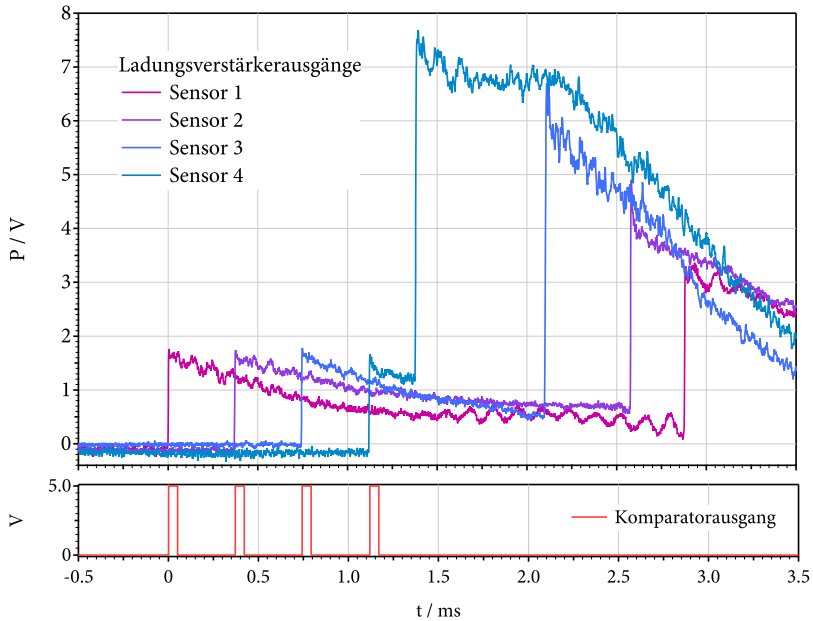


Abb. 2.3: Ein typisches verstärktes Druckaufnehmersignal und das zugehörige Komparator Ausgangssignal.

Um direkt nach der Messung eine Rückmeldung zur Charakteristik der Stoßwellenausbreitung zu haben, ist an den Ladungsverstärkerausgängen parallel zu den Eingängen der Komparatorschaltungen ein 4-Kanal Tektronics Oszilloskop (TDS 3014B) angeschlossen. Das Oszilloskop erlaubt es, die Signale elektronisch über die Ethernetschnittstelle auszulesen, um sie gemeinsam mit den anderen Messdaten speichern zu können.

2.2.4 Signalaufnahme und Steuerungsaufgaben

Im Rahmen des obigen Sensorentausches wird es notwendig, die Messaufnahme neu zu konzipieren. Hierzu wird ein Transientenrekorder des Typs Spectrum M3i.4111-Exp eingesetzt. Der Transientenrekorder verfügt über zwei analoge und zwei digitale Eingänge mit einer gemeinsamen Zeitbasis und einer Samplingrate von bis zu 100 MHz. Die Auflösung der analogen Eingänge liegt bei 14 Bit. Der Eingangsspannungsbereich lässt sich in Stufen von ± 200 , ± 500 , ± 1000 , ± 2000 , ± 5000 und ± 10000 mV wählen. Die digitalen Eingänge arbeiten mit 5V TTL.

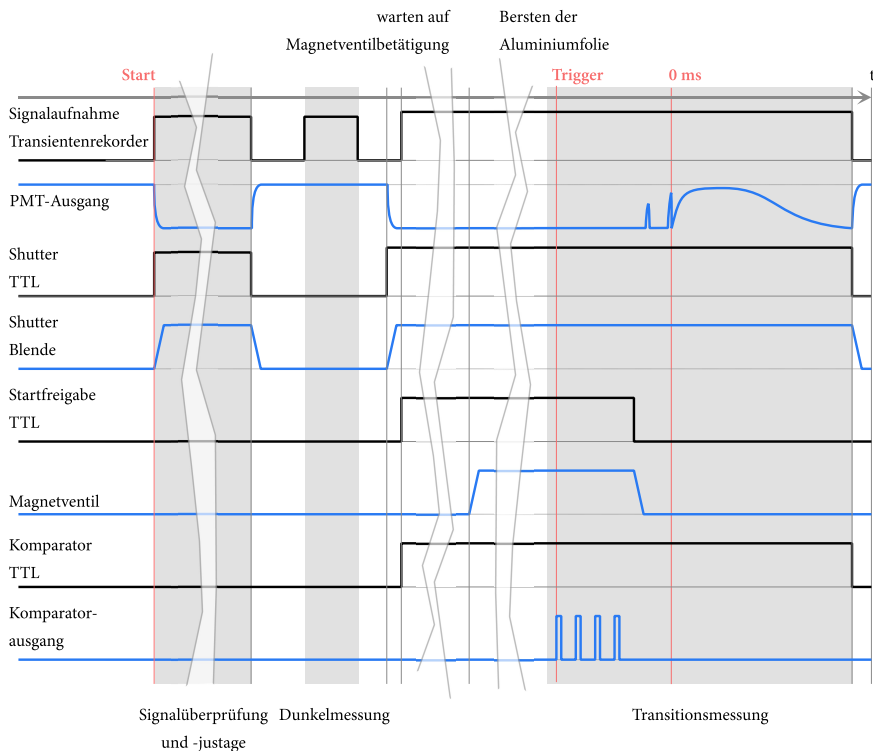


Abb. 2.4: Darstellung der Zeitabläufe eines Messdurchgangs.

Die Signalaufnahme der Transientenrekorderkarte wird in diesem Aufbau durch ein 5 V TTL Signal auf dem Triggereingang ausgelöst. Aufgenommen wird dabei eine konfigurierbare Zahl an Messpunkten, die vor ($8 \cdot 10^3$ Sample) und nach ($4,5 \cdot 10^5 - 9 \cdot 10^5$ Sample) dem Registrieren des Triggersignals an den Eingängen der Messkarte anliegen bzw. -lagen. Als Trigger dient dabei die erste steigende Flanke des von der Ladungsverstärkergruppe gesendeten TTL Signals (Abb. 2.3). Die steigende Flanke des Triggersignals entspricht dabei zeitlich der steigenden Flanke des ersten Druckaufnehmersignals in dem Moment, da dieser von der Stoßwellenfront passiert wird. Da die Messkarte über keine Nullpunktkorrektur des Signalpegels verfügt, wird für die hier vorgenommenen Absorptionsmessungen eine theoretische maximale Auflösung von 13 Bit erreicht.

Zusätzlich zu den synchronen Signaleingängen stehen 4+4 asynchrone digitale Ein- und Ausgänge zur Verfügung, die sich für Steuer- und Statusabfragen einsetzen lassen. Die Pegel der ausschließlich verwendeten Ausgangssignale sind mit 3,3 V TTL

spezifiziert und werden mit einer externen Komparatorschaltung auf eine Amplitude von 5 V TTL verstärkt.

Die asynchronen digitalen Ausgänge erfüllen dabei folgende Aufgaben:

- Öffnen und Schließen des Shutters im optischen Aufbau, da das Vermeiden von unnötigen Öffnungszeiten die Lebensdauer des PMT verlängert.
 - Öffnen des Shutters zur Überprüfung der Signalamplitude.
 - Schließen des Shutters für die Aufnahme des Photomultiplierauschens.
 - Öffnen des Shutters zum Freigeben des Strahlenganges für die Absorptions- bzw. Emissionsmessung.
- Aktivierung der Ladungsverstärker und der zugehörigen Komparatorschaltung während der Stoßwellenmessung. Die Deaktivierung der Verstärkergruppe außerhalb des Messvorganges schützt Sensoren und Verstärkergruppe vor Überlastungen, die z.B. beim Reinigen des Stoßrohres auftreten könnten.
- Freigeben des Magnetventilbetätigungsmechanismus für die H₂-Zuleitung in den Hochdruckteil des Stoßrohrs. Es wird so eine unbeabsichtigte Auslösung des Magnetventils vermieden. Zum einen, um die unkontrollierte Freisetzung von gefährlichen Mengen H₂ zu vermeiden, zum anderen um die ungewollte Auslösung der Stoßwelle zu verhindern und eine mögliche Beschädigung der nicht druckfesten Gerätschaften in den Niederdruckzuleitungen – insbesondere der Turbopumpe – auszuschließen.

2.2.5 Die Software der Messungen

Die Software zur Ansteuerung der Messgeräte und die anschließende Aufbereitung der Messdaten wird in Agilent Vee realisiert. Hierbei sorgt die Software zum einen für alle oben beschriebenen Steuerungsoperationen, die notwendig sind, um den Messvorgang durchführen zu können. Zum anderen errechnet die Software aus den zu Messbeginn bekannten Zustandsdaten und der gemessenen Geschwindigkeit alle weiteren relevanten Zustandsdaten (siehe auch 2.3). Um Fehler zu minimieren, findet eine Plausibilitätsüberprüfung der Geschwindigkeitsdaten statt. Die Daten werden im Anschluß an die Messung für die spätere Auswertung auf einem Datenträger abgelegt.

Um die Möglichkeit für Implementationsfehler so weit wie möglich zu reduzieren, wurden nach der vorläufigen Fertigstellung der Software eine breite Auswahl an bekannten Daten in die Software eingepflegt und die Ergebnisse verglichen.

2.3 Berechnung der Zustandsdaten

Benennungskonvention Die Indizes werden im Folgenden wie in der Stoßwellenliteratur allgemein üblich verwendet:

- ₁ Zustandsdaten vor der Stoßfront.
- ₂ Zustandsdaten hinter der einfallenden Welle
- ₅ Zustandsdaten hinter der reflektierten Welle.

2.3.1 Einfallende Welle

Da die Tangentialkomponente der Diskontinuitätsfläche, wie sie die Stoßwellenfront darstellt, stetig ist, lässt sich zur Beschreibung ein Koordinatensystem mit folgenden Eigenschaften wählen: Ein beliebiges gewähltes Flächenelement ruht und die Tangentialkomponenten der Geschwindigkeit auf beiden Seiten der Diskontinuitätsfläche sind gleich null. Man betrachtet so nun nicht mehr die Normalkomponente der Geschwindigkeit $u_{x\perp}$ sondern einfach u_x . Die Erhaltungssätze für Masse, Impuls und Energie für eine eindimensionale Welle mit konstanter Ausbreitungsgeschwindigkeit liefern außerdem:

$$\text{Masseerhaltung:} \quad \rho_1 u_1 = \rho_2 u_2 = m / \text{kg m}^{-2} \text{ s}^{-1} \quad (2.1)$$

$$\text{Energieerhaltung:} \quad H_1 + \frac{u_1^2}{2} = H_2 + \frac{u_2^2}{2} = H_* / \text{J m}^{-3} \quad (2.2)$$

$$\text{Impulserhaltung:} \quad p_1 + \rho_1 u_1^2 = p_2 + \rho_2 u_2^2 = P_* / \text{J kg}^{-1} \quad (2.3)$$

$u / \text{m s}^{-1}$: Geschwindigkeit relativ zur Stoßfront

$\rho / \text{kg m}^{-3}$: Dichte des Gases

$H / \text{J kg}^{-1}$: Enthalpie des Gases pro Masseinheit

p / Pa : Druck

Die für die Experimente eingesetzten Gasmischungen enthalten neben dem Trägergas (Ar) in den meisten Fällen nur einen kleinen Anteil des Testgases (< 1000 ppm). Die Gasmischung kann entsprechend als ideales Gas mit konstanter spezifischer Wärme behandelt werden. Die ideale Gasgleichung liefert hierzu:

$$p / \text{Pa} = \rho \cdot R_S \cdot T \quad (2.4)$$

Umformen der Gleichungen (2.1) und (2.3) liefert die beiden Terme:

$$u_1^2 / \text{m}^2 \text{ s}^{-2} = \frac{\rho_2(p_1 - p_2)}{\rho_1(\rho_1 - \rho_2)} \quad u_2^2 / \text{m}^2 \text{ s}^{-2} = \frac{\rho_1(p_1 - p_2)}{\rho_1(\rho_1 - \rho_2)} \quad (2.5)$$

Substitution von (2.2) mit (2.5) und einsetzen von (2.4) liefert eine Beziehung, die als Rankine-Hugoniot Gleichung bekannt ist:

$$(H_2 - H_1) / \text{J kg}^{-1} = \left(\frac{R_S}{2} \right) (\rho_2 T_2 - \rho_1 T_1) \left(\frac{1}{\rho_2} + \frac{1}{\rho_1} \right) \quad (2.6)$$

Löst man das Gleichungssystem (2.6) für ρ_2/ρ_1 , erhält man die folgende Beziehung und damit Zugang zu allen benötigten Zustandsgrößen der einlaufenden Welle [52]:

$$\rho_{21} = \frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{M_1^2 \cdot (\kappa + 1)}{(\kappa - 1) \cdot M_1^2 + 2} \quad \text{mit} \quad \kappa = \frac{c_p}{c_v} \quad (2.7)$$

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{2\kappa \cdot M_1^2 - (\kappa - 1)}{(\kappa + 1)} \quad \text{und} \quad M_1 = \frac{u_1}{c} = \frac{u_1}{\sqrt{\kappa \frac{R T}{M}}} \quad (2.8)$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2}{p_1} \cdot \frac{\rho_2}{\rho_1} \quad (2.9)$$

$$\frac{u_2}{u_1} = \frac{\rho_1}{\rho_2} \quad (2.10)$$

$c_p / \text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$: Spezifische Wärme von Gasen bei konstantem Volumen

$c_v / \text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$: Spezifische Wärme von Gasen bei konstantem Druck

$c / \text{m s}^{-1}$: Schallgeschwindigkeit im Testgas

M_1 : Machzahl der Stoßfront

$M / \text{kg mol}^{-1}$: Molare Masse

Da der Gasstrom in der einfallenden Welle nicht ruht, muss für die Zeitbasis von kinetischen Auswertungen t_k gegenüber der Laborzeit t_l eine Korrektur vorgenommen werden:

$$t_k / \text{s} = \rho_{21} \cdot t_l \quad (2.11)$$

2.3.2 Reflektierte Welle

Wird die einlaufende Stoßwelle an der Stoßbrohrendplatte reflektiert, verschwindet die Geschwindigkeitskomponente der Gasteilchen in Stoßwellenausbreitungsrichtung. Diese Randbedingung ermöglicht die Berechnung der Stoßfrontgeschwindigkeit nach der Reflektion und damit die Herleitung der folgenden Ausdrücke für die Bestimmung der Zustandsdaten hinter der reflektierten Stoßwelle [52, 55]:

$$\rho_{51} = \frac{\rho_5}{\rho_1} = \frac{\rho_5}{\rho_2} \cdot \frac{\rho_2}{\rho_1} = \left(\frac{M_1^2 \cdot \left(\frac{\kappa+1}{\kappa-1}\right)}{M_1^2 + \left(\frac{2}{\kappa-1}\right)} \right) \cdot \left(\frac{\left(\frac{2\kappa}{\kappa-1}\right) \cdot M_1^2 - 1}{M_1^2 + \left(\frac{3-\kappa}{\kappa-1}\right)} \right) \quad (2.12)$$

$$\frac{\rho_5}{\rho_1} = \left(\frac{\left(\frac{3\kappa-1}{\kappa-1}\right) M_1^2 - 2}{M_1^2 + \left(\frac{2}{\kappa-1}\right)} \right) \cdot \left(\frac{\left(\frac{2\kappa}{\kappa-1}\right) M_1^2 - 1}{\left(\frac{\kappa+1}{\kappa-1}\right)} \right) \quad (2.13)$$

$$\frac{T_5}{T_1} = \frac{\left(\left(\frac{3\kappa-1}{\kappa-1}\right) \cdot M_1^2 - 2\right) \cdot \left(2 \cdot M_1^2 + \left(\frac{3-\kappa}{\kappa-1}\right)\right)}{\left(\frac{\kappa+1}{\kappa-1}\right)^2 \cdot M_1^2} \quad (2.14)$$

2.3.3 Empirische Gaseigenschaften

Die oben vorgenommenen Betrachtungen (Abs. 2.3.1 und 2.3.2) führen zu einer einfachen Lösung unter der Annahme, dass die Gaseigenschaften temperaturunabhängig sind. Bei den hier verwendeten Gasen zeigt sich für den Einsatzbereich jedoch eine leichte Temperaturabhängigkeit. Wenn verfügbar wurden dann die Enthalpiedaten mittels der beim National Institute of Standards and Technology einsehbaren Shomate Gleichungsparameter [18, 56] temperaturabhängig errechnet.

Um in diesem Falle eine Lösung für T_2 zu erhalten, ist ein iterativer Ansatz notwendig. Hierzu wird eine Lösung für u_1 aus den Gleichungen (2.5) und (2.4) gebildet:

$$u_1 / \text{m s}^{-1} = \sqrt{\frac{R_S (\rho_{21} T_2 - T_1)}{1 - \frac{1}{\rho_{21}}}} \quad (2.15)$$

Für die Ermittlung der Temperatur T_2 wird nun mit der Gleichung (2.15) in einem iterativen Prozess ein Wert für u_1 ermittelt. Dabei wird der errechnete Wert jeweils mit dem gemessenen Wert für u_1 verglichen, bis eine Übereinstimmung hergestellt ist.

Entsprechend wird für die Ermittlung von T_5 die Geschwindigkeitsgleichung für u_5 aufgestellt:

$$u_5 / \text{m s}^{-1} = \sqrt{\frac{R_S (\rho_{52} T_5 - T_2)}{\rho_{52} (\rho_{52} - 1)}} \quad (2.16)$$

Dabei wird in einem mit der Ermittlung von T_2 vergleichbaren iterativen Prozess versucht, dass im Folgenden definierte u_Δ zu minimieren:

$$u_\Delta / \text{m s}^{-1} = u_2 (1 - \rho_{21}) - u_5 (\rho_{52} - 1) \quad (2.17)$$

2.3.4 Abschätzung der Stoßwellengeschwindigkeit

Um die Geschwindigkeit der Stoßwellenfront in der Messstrecke zu bestimmen, werden die vier an definierten Orten im Stoßrohr angebrachten Druckaufnehmer verwendet. Diese liefern die Ausbreitungszeit zwischen zwei Messpunkten. Der letzte Druckaufnehmer befindet sich dabei vor der optischen Messstrecke. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Stoßwelle nimmt durch Reibung mit der Rohrwandung und andere Effekte über die Zeit ab. Um dennoch u_1 möglichst exakt zu bestimmen, wird die gemessene mittlere Geschwindigkeit zwischen den Druckaufnehmerpaaren für die Messstrecke wie folgt extrapoliert:

$$u_1 = \frac{v x_s - \frac{v_s \cdot x x_s}{x_s}}{x_s - 3 \cdot \frac{x x_s}{x_s}} \quad (2.18)$$

$$v_s = \sum_{i=1}^3 v_i \quad x_s = \sum_{i=1}^3 x_i$$

$$v x_s = \sum_{i=1}^3 x_i \cdot v_i \quad x x_s = \sum_{i=1}^3 x_i^2$$

x_i : Strecke zwischen Druckaufnehmerpaaren

v_i : Geschwindigkeit zwischen Druckaufnehmerpaaren

2.4 Überprüfung der Stoßwellenanlage am Beispiel der Dissoziation von N_2O

Da weite Teile der Stoßwellenmesswertaufnahme im Rahmen dieser Arbeit überarbeitet und auch neu konzipiert werden, scheint es angeraten, die Funktionsweise

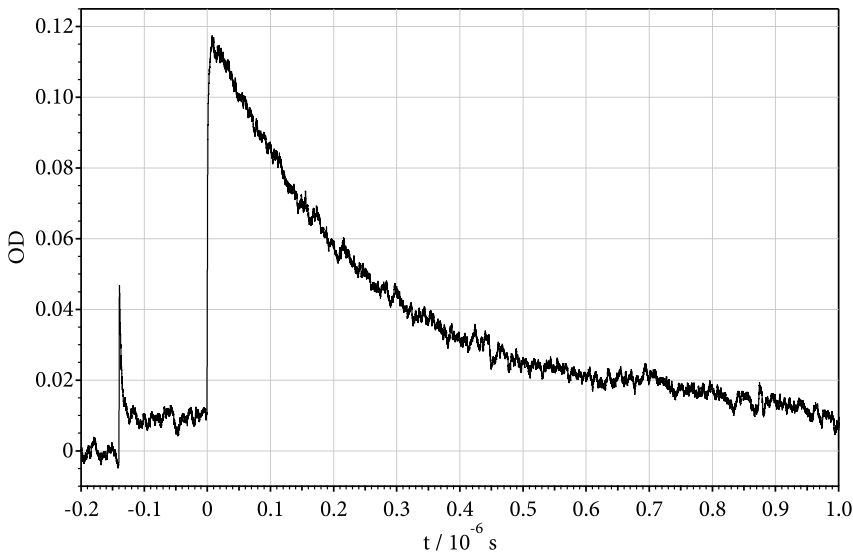


Abb. 2.5: Exemplarische Darstellung der Dissoziation von N_2O , beobachtet bei $T = 1909\text{ K}$ und $\lambda = 248\text{ nm}$ in der reflektierten Welle.

anhand von bekannten Daten zu überprüfen. Besonderes Augenmerk wurde dabei auf die von den Druckaufnehmern gelieferten Werte – also die Bestimmung der Stoßwellengeschwindigkeit – gelegt. Als Referenz bot sich dabei eine Messung der thermischen Dissoziation von N_2O und der Vergleich mit Literaturwerten an [57].

Im Rahmen der durchgeführten Vergleichsmessungen (Abb. 2.5) wird eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den Literaturwerten beobachtet. Mit dem erfolgreich abgeschlossenen Umbau der Apparatur wendet sich diese Arbeit nun dem Gewinn neuer Resultate zu.

2.5 Signalauswertung

2.5.1 Absorptionsprofile

In den Abbildungen 2.6 und 2.7 werden typische PMT Signale I_1 der einfallenden und reflektierten Welle gezeigt. Eine vollständige Absorption im Medium entspricht dem Wert 0. Der Messbereich – also die Empfindlichkeit des Transientenrekorders – wird abhängig von den weiteren Messparametern gewählt. Eine Rolle spielt hier das

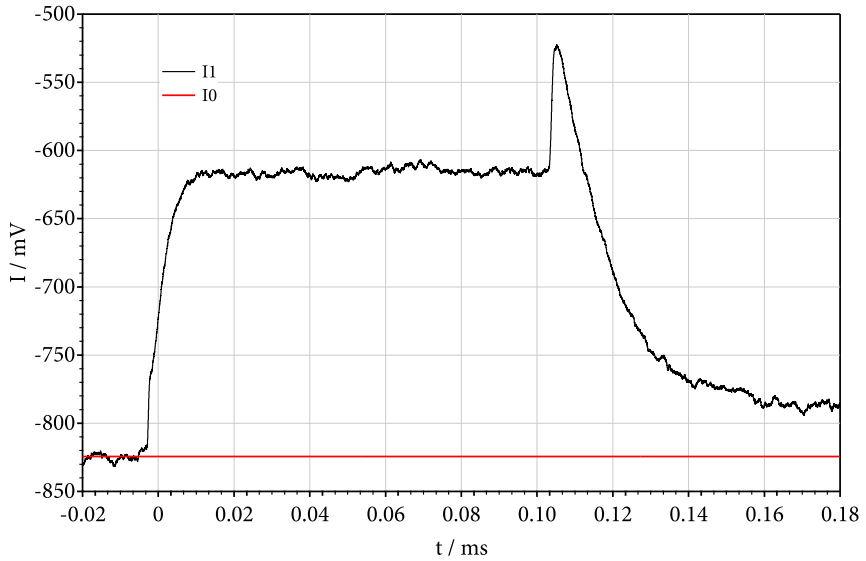


Abb. 2.6: Beispiel eines typischen Absorptionsprofils der Bildung von CF_2 hinter einfallender Stoßwelle und des Zerfalls hinter reflektierter Stoßwelle.

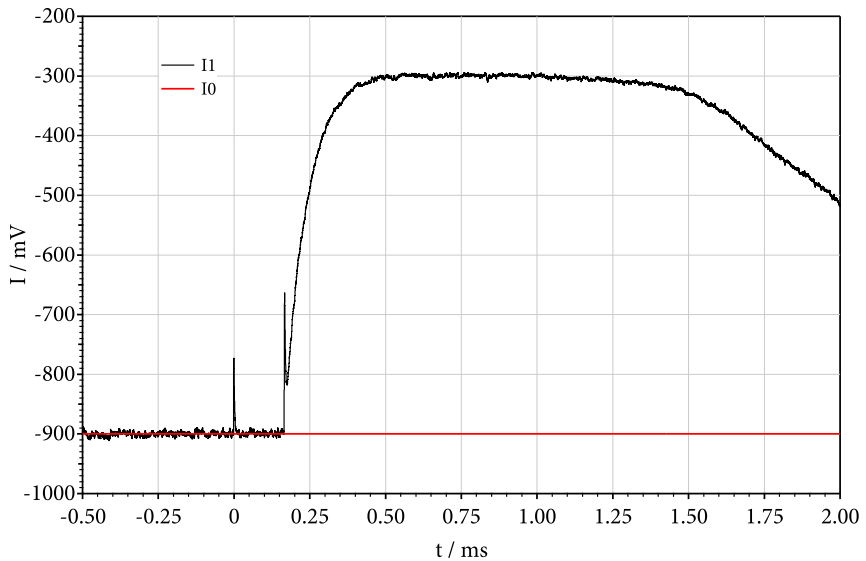


Abb. 2.7: Beispiel eines typischen Absorptionsprofils der Bildung von CF_2 hinter reflektierter Stoßwelle.

verwendete Molekül in Relation zur Konzentration der Ausgangsmischung und dem untersuchten Temperatur- bzw. Druckbereich.

2.5.2 Optische Dichte

Die Ermittlung der optischen Dichte OD aus der Intensität des eingestrahnten Lichts I_0 und des transmittierten Lichts I_1 benutzt das Lambert-Beersche Gesetz:

$$OD = \ln\left(\frac{I_0}{I_1}\right) = \epsilon(\lambda, T) \cdot c \cdot d \quad (2.19)$$

d : Messstrecke = 94 mm

c : Stoffmengenkonzentration

$\epsilon(\lambda, T)$: Absorptionskoeffizient zur Basis e

Da nur ein Sensor für die Signalaufzeichnung Verwendung findet, wird I_0 durch Mittelung aus dem zeitlich vor der einlaufenden Schliere liegenden Signalanteil generiert.

Zusätzlich zu dem eigentlichen Messsignal wird vor Beginn jeder Messung das PMT-Signal ohne aktive Lichtquelle I_d gemessen. Dieses Signal wird über die gesamte Laufzeit gemittelt und anschließend von I_0 und I_1 abgezogen. Für OD ergibt sich somit:

$$OD = \ln\left(\frac{I_0 - I_d}{I_1 - I_d}\right) \quad (2.20)$$

2.5.3 Messdauer

Für Messungen in der einlaufenden Stoßwelle ergibt sich für die Auswertung ein natürliches nutzbares Zeitfenster, das durch das Eintreffen der reflektierten Stoßwellenfront festgelegt wird.

Für Messungen in der reflektierten Welle ist die Zeitbegrenzung weniger offensichtlich. Zwei Effekte spielen für die nutzbare Messdauer eine Rolle. Zum einen findet eine Abkühlung des Probegases statt, die zu einer direkten oder indirekten (möglich durch temperaturabhängige Rekombinationsreaktionen) Änderung der gemessenen Absorption führt. Zum anderen treten Verdünnungseffekte durch reflektierte Wellen auf. In Folge ist das Auswertungszeitfenster der verwendeten Stoßwellenapparatur auf ungefähr 1 – 1,5 ms nach dem Eintreffen der reflektierten Stoßwellenfront an der Messstelle begrenzt.

2.5.4 Geschwindigkeitskonstanten

2.5.4.1 Erster Ordnung (k_1)

Für Zerfallsreaktionen erster Ordnung gilt das folgende Zeitgesetz:

$$[A]_t = [A]_{t=\infty} \cdot (1 - \exp(-k_1 t)) \quad (2.21)$$

Eine entscheidende Bedingung für die Auswertung der zeitabhängigen Signale ist die Kenntnis über die maximale aufzulösende Geschwindigkeit der einlaufenden bzw. reflektierten Stoßwellenfront. Ein offensichtlicher Faktor ist hierbei die Überlagerung der Schliere mit dem Absorptionsprofil. Dieser Effekt tritt insbesondere bei Messungen mit hohen Temperaturen und niedrigen Konzentrationen auf. Lässt sich der Kurvenverlauf und die Schliere für große Bereiche des Anstieges im Profil nicht unterscheiden, scheidet eine Anpassung des Kurvenverlaufes mit einer geeigneten Funktion aus. Es bleibt als Auswertemethode die Bestimmung der Halbwertszeit des Anstieges übrig, mit der Einschränkung, dass der Nullpunkt des Profils nur ungenau bestimmt werden kann. Außerdem erlaubt dieses Vorgehen nur Auswertungen für Messungen mit bekannter Ausbeute. Denkbar wäre eine Entfaltung von Absorptionsprofil und einem idealen (gemittelten) Schlierenprofil für die jeweiligen Versuchsparameter ($T_{2/5}$, $v_{2/5}$, $c_{2/5}$). Die beobachtete Intensität der Schliere ist allerdings nicht stetig genug, um dies mit vertretbarem Aufwand für die vorhandene Apparatur umzusetzen.

Ein weiterer begrenzender Faktor ist die Zeitauflösung des eingesetzten Messsystems. Die Antwortzeiten der elektronischen Komponenten (Photomultiplier mit Verstärkerschaltung) und die Auflösung des eingesetzten Transientenrekorders liegen dabei im höheren Nanosekundenbereich und beeinflussen die hier beobachteten Effekte nicht signifikant. Eine Rolle spielt allerdings die Breite der in den Strahlengang eingesetzten Schlitze von 1 mm. Dies begrenzt die Zeitauflösung auf ungefähr 1 μ s.

2.5.4.2 Zweiter Ordnung (k_2)

Rekombinationsreaktionen 2. Ordnung ($2 A \longrightarrow A_2$) lassen sich wie folgt charakterisieren:

$$[A]_t = [A]_0 \cdot \frac{1}{2 k_2 t + \frac{1}{[A]_0}} \quad (2.22)$$

Für die Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung ist weniger die zeitliche Auflösung der Apparatur interessant, als viel mehr die bereits diskutierte Länge des zur Verfügung stehenden Zeitfensters. Bedingt durch die Abhängigkeit von

der Startkonzentration und der Tatsache, dass diese in den vorliegenden Experimenten erst durch eine Vorläuferreaktion gebildet werden muss, ist für eine erfolgreiche Bestimmung von k_2 ein möglichst langes ungestörtes Zeitfenster nötig, speziell bei Messungen, die mit einer niedrigen Probengaskonzentration arbeiten. Hier ist eine sorgfältige Abwägung, bis zu welchen (minimalen) Parametern eine Auswertung zulässig ist, vorzunehmen.

2.5.5 Verwendete Gase

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Chemikalien und Trägergase sind in Tab. 2.1 aufgeführt.

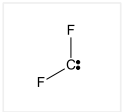
Tab. 2.1: Verwendete Chemikalien

Substanz	Hersteller	Kurzform	CAS Nummer	Reinheit [%]
Tetrafluorethen ¹	abcr	C ₂ F ₄	116-14-3	>97
Hexafluorpropen	abcr	n-C ₃ F ₆	116-15-4	99
Hexafluorocyclopropan	abcr	c-C ₃ F ₆	931-91-9	97
Triflourmethan	Linde	CHF ₃	75-46-7	99,9999
Argon	Air Liquide	Ar	7440-37-1	99,9999

¹Im Gas enthalten ist ein geringer Anteil α -Pinen um eine mögliche Polymerisierung in der Druckgasflasche zu unterbinden. Durch wiederholtes Ausfrieren werden diese Spuren vor dem Einbringen in das Experiment entfernt.

Kapitel 3

Absorptionskoeffizient von Difluorcarben (CF₂)



Für die Auswertungen, insbesondere der Gleichgewichtskonstanten K_c oder der erzielten Ausbeuten, ist eine genaue Kenntnis des Absorptionskoeffizienten $\epsilon(\lambda, T)$ des beobachteten CF₂ nötig. In der Literatur finden sich hierzu Daten für unterschiedliche Temperaturen und Wellenlängen. Ergänzt werden diese durch eigene Messungen zwischen 1450 – 2350 K für C₂F₄ und 1800 – 2610 K für CF₃H als CF₂-Quelle. Für eine numerische Darstellung von $\epsilon(\lambda, T)$ bietet sich die zweidimensionale Erweiterung des Sulzer-Wieland Modells (Gl. (A5) aus [58]) an.

Die verwendeten Mischungen für C₂F₄ und CF₃H haben eine Konzentration von 50 – 600 ppm in Ar. Die untersuchten Konzentrationen liegen zwischen 10⁻⁵ – 10⁻⁴ mol cm⁻³. CF₂ wird aus den verwendeten Ausgangsmolekülen über die folgenden einfachen Reaktionen gebildet:



3.1 Zweidimensionale Erweiterung der Sulzer-Wieland Gleichung

Eine interessante Möglichkeit zur Darstellung von $\epsilon(\lambda, T)$ in dem untersuchten Spektrum liefert die unten stehende zweidimensionale Erweiterung der Sulzer-Wieland

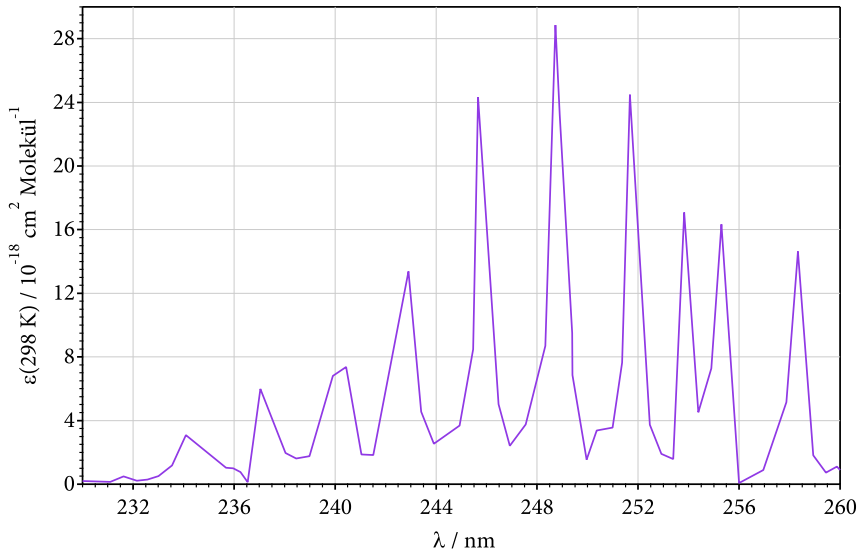


Abb. 3.1: UV Absorptionsspektrum von CF₂ bei 298 K [11, 14].

Gleichung [58]:

$$\epsilon(\lambda, T) \approx \epsilon_0^m \prod_{i=1}^s \sqrt{\tanh\left(\frac{\theta_0}{2T}\right)} \cdot \exp\left(-\sum_{i=1}^s \tanh\left(\frac{\theta_0}{2T}\right) \left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu_{0i}}\right)^2\right) \quad (3.3)$$

$$\nu = \frac{1}{\lambda} \quad (3.4)$$

Obwohl das Spektrum von CF₂ um 248 nm bei 300 K eine deutliche Bandenstruktur zeigt (Abb. 3.1), lässt es sich dennoch bei hohen Temperaturen durch eine stetige Funktion wie Gleichung (3.3) mit den folgenden angepassten Parametern abbilden:

$$\begin{aligned} \epsilon(\lambda, T) &= 1,07 \cdot 10^7 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \\ \nu_0 &= 40300 \text{ cm} \\ \Delta\nu_{0i} &= 1100 \text{ cm} \\ \theta_{0i} &= 960 \text{ K} \\ s &= 2 \end{aligned}$$

Ähnliches Verhalten wurde bereits bei UV-Spektren von anderen mehratomigen Molekülen beobachtet [11].

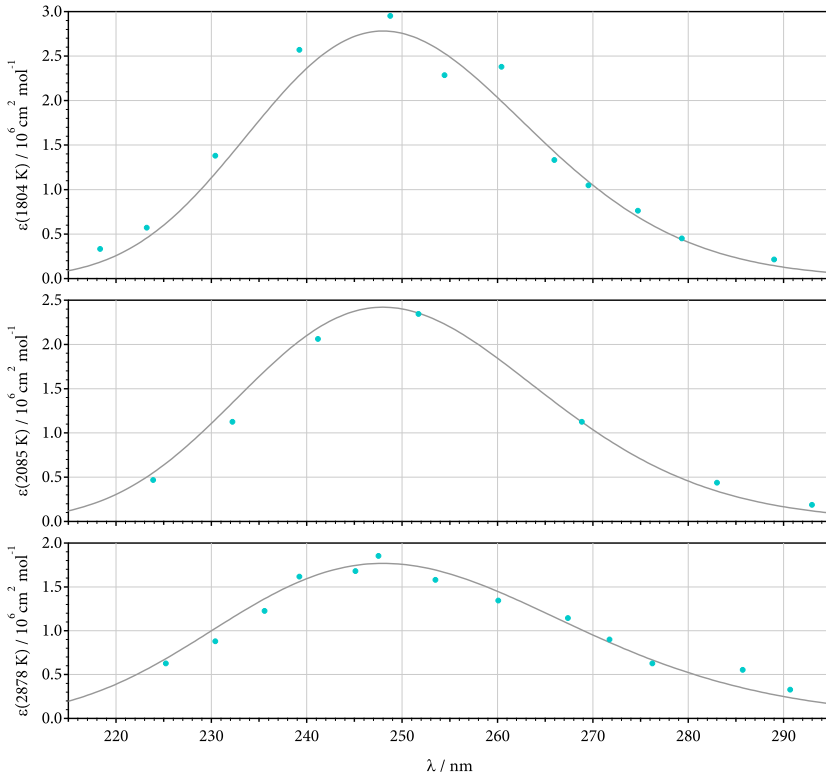


Abb. 3.2: • CF_2 Spektren nach [59] bei Temperaturen von 1804, 2085 und 2878 K, — Anpassung nach der 2D-Sulzer-Wieland Gleichung (3.3).

3.2 Literaturwerte

In der Literatur finden sich zum einen die Werte von Modica und LaGriff [59]. Hierbei handelt es sich um Korrekturen früherer Veröffentlichungen [8, 9]. Zum anderen sind weitere Werte aus den Arbeiten von Carlson [10] und Battin-Leclerc [11] verfügbar. Werte für den Absorptionskoeffizienten $\epsilon(\lambda, T)$ aus weiteren Veröffentlichungen [6, 8, 9] sind nur unzureichend dokumentiert und werden deshalb nicht weiter berücksichtigt.

Im Falle der von Modica veröffentlichten Werte [59] finden sich keine Messpunkte bei der hier betrachteten Wellenlänge von 248 nm. Um die benötigten Zwischenwerte ableiten zu können, wird auf Basis der zur Verfügung stehenden Literaturwerte eine

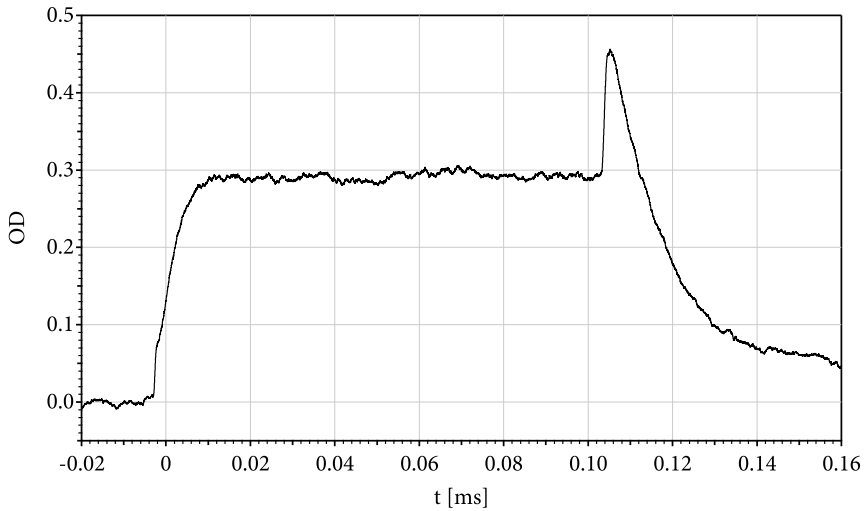


Abb. 3.3: Bildung von CF_2 durch thermische Dissoziation von C_2F_4 in der einlaufenden Stoßwelle. Die Schlierenspitzen sind von der Absorptionskurve nur anhand der Steigung zu unterscheiden. ($[\text{C}_2\text{F}_4]_0/[\text{Ar}] = 500 \text{ ppm}$, $[\text{Ar}] = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$, $T = 1271 \text{ K}$, $\rho_{21} = 3,3$ siehe auch (2.11))

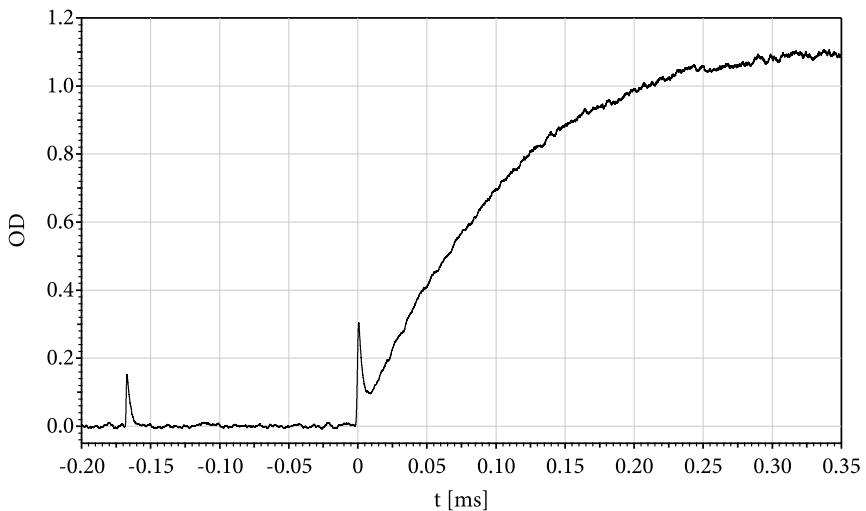


Abb. 3.4: Bildung von CF_2 durch thermische Dissoziation von C_2F_4 in der reflektierten Stoßwelle. Die Schlierenspitzen kennzeichnen die einlaufende bzw. reflektierte Stoßwellenfront. ($[\text{C}_2\text{F}_4]_0/[\text{Ar}] = 500 \text{ ppm}$, $[\text{Ar}] = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$, $T = 1658 \text{ K}$)

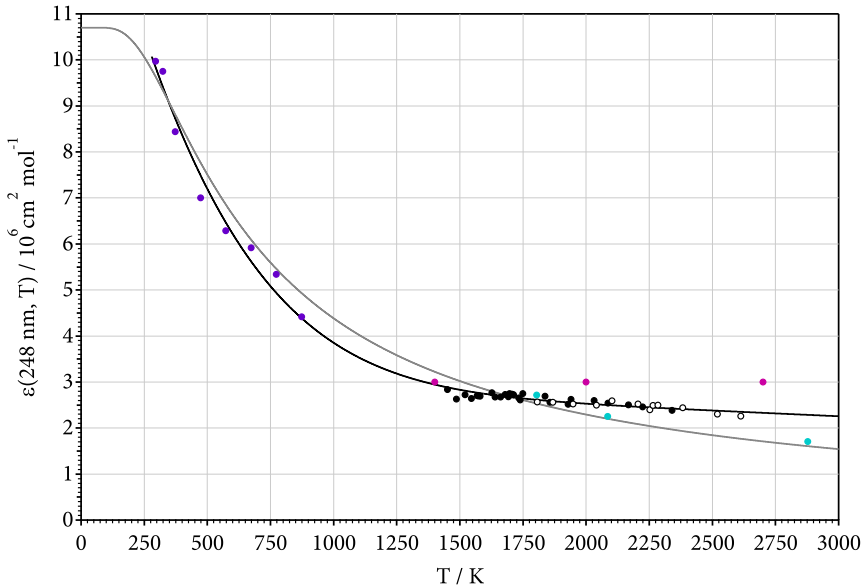


Abb. 3.5: Absorptionskoeffizienten $\epsilon(\lambda = 248 \text{ nm}, T)$ für CF_2 (— Anpassung mit Gl. (3.5), — Anpassung nach Gl. (3.3), ● aktuelle Arbeit mit C_2F_4 , ○ aktuelle Arbeit mit CHF_3 , ● [59], ● [11], ● [6])

Anpassung nach Gleichung (3.3) vorgenommen. Die Auftragungen finden sich in Abb. 3.2. Eine Aufstellung der betrachteten Literaturwerte findet sich in Tabelle A.2.

3.3 Messungen

Bedauerlicherweise liefern die in der Literatur vorgefundenen Werte kein einheitliches Bild, so dass eigene Messungen vorgenommen werden müssen, um die vorhandenen Daten besser einordnen zu können. Als Vorläufermoleküle für das untersuchte CF_2 finden hierbei CF_3H und C_2F_4 Verwendung. Dabei werden Mischungen mit einem C_2F_4 bzw. CF_3H -Anteil von 50 – 600 ppm in Ar eingesetzt. Varianzen von Druck- und Temperaturbereich spielen für die Bestimmung von ϵ_{CF_2} keine Rolle, so lange von einer vollständigen Dissoziation des C_2F_4 bzw. CF_3H ausgegangen werden kann.

Die Ermittlung des Absorptionskoeffizienten $\epsilon(\lambda = 248 \text{ nm}, T)$ für die jeweiligen

Messparameter, erfolgt durch die Bestimmung des Absorptionsmaximums in einer Auftragung der optischen Dichte gegen die Zeit (Abb. 3.3 und 3.4). Einsetzen der bekannten Werte von Probenkonzentration c_2 bzw. c_5 , Stoßwellendurchmesser d und optischer Dichte OD in Gleichung (2.19) liefert anschließend das gesuchte $\epsilon(\lambda, T)$.

Eine Anpassung für $\epsilon(\lambda, T)$ mittels der 2D-Sulzer-Wieland Gleichung beschreibt die Mess- und Literaturwerte zufriedenstellend. Betrachtet man allerdings, wie in Abb. 3.5, einen weiten Temperaturbereich, werden Abweichungen zwischen Theorie und Experiment sichtbar. Für die hier untersuchte Wellenlänge von $\lambda = 248 \text{ nm}$ bietet die folgende Gleichung einen empirischen Ansatz, der die Messrealität genauer beschreibt. Für alle folgenden Auswertungen wird deshalb auf diese Werte für $\epsilon(\lambda, T)$ (zur Basis e) zurückgegriffen:

$$\epsilon(\lambda_{248 \text{ nm}}, T) / \text{cm}^2 \text{mol}^{-1} \approx 3,35 \cdot 10^6 + 4,6 \cdot 10^7 \cdot \exp\left(-\left(\frac{T + 1457 \text{ K}}{1272 \text{ K}}\right)^2\right) - 245 \cdot \frac{T}{\text{K}} \quad (3.5)$$

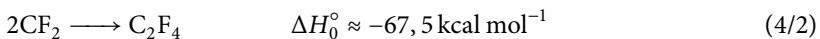
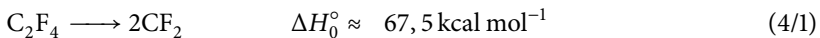
Bei der Bestimmung von ϵ wurde im Hinblick auf die Bedeutung im Rahmen der weiteren Auswertung mit größtmöglicher Sorgfalt gearbeitet. Den möglichen Fehler der Werte aus Gl. (3.5) lässt sich als kleiner $\pm 10 \%$ abschätzen.

Kapitel 4

Tetrafluorethen (C_2F_4)



Die genaue Bestimmung des Absorptionskoeffizienten von CF_2 erlaubt, die Dissoziation und Rekombination von Tetrafluorethen (C_2F_4) genauer zu untersuchen. Die Mischungen haben – wie bereits erwähnt – einen C_2F_4 -Anteil von 50 – 600 ppm in Ar. Die untersuchten Temperaturen liegen in einem Bereich von 1000 – 1700 K mit Konzentrationen zwischen 10^{-5} – 10^{-4} mol cm^{-3} . Die Messungen werden für eine Wellenlänge von 248 nm vorgenommen. Die folgenden Reaktionen werden betrachtet:



4.1 Gleichgewichtskonstante K_c

Untersucht man C_2F_4 bei Temperaturen von über 1000 K, lässt sich in der reflektierten Stoßwelle ein Zeitbereich von 1 – 1,5 ms als von Störungen unbeeinflusst voraussetzen (siehe Abb. 2.7). Für Messungen, bei denen im genannten Zeitrahmen ein Gleichgewicht gemessen werden kann, wird die Gleichgewichtskonstante K_c mit der folgenden Gleichung bestimmt, wobei α den Dissoziationsgrad bezeichnet:

$$K_c = \frac{[C_2F_4]_0 \cdot 4\alpha^2}{1 - \alpha} \quad (4.1)$$

$$\alpha = \frac{[C_2F_4]}{[C_2F_4]_0} = \frac{[CF_2]}{2[C_2F_4]_0} \quad (4.2)$$

Eine Zusammenfassung der Messwerte und -bedingungen findet sich in Tabelle A.5. Dabei befinden sich die in Gl (4.1) verwendeten von Cobos [60] modellierten

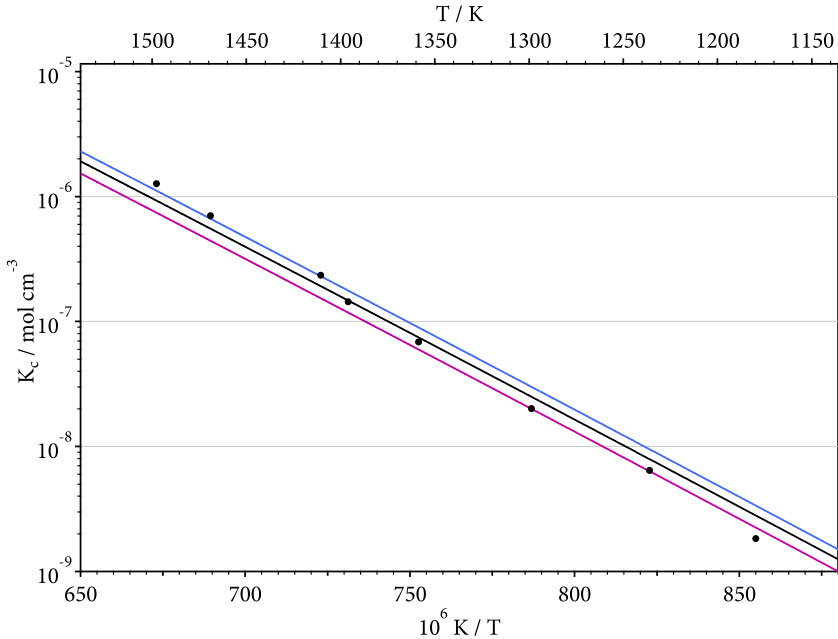


Abb. 4.1: Gleichgewichtskonstanten $K_c = [C_2F_4]/[CF_2]^2$ (● aktuelle Arbeit, — Modell auf Basis der aktuellen Arbeit mit $\Delta H_0^\circ = 67,5 \text{ kcal mol}^{-1}$, — [10], — [6] neu ausgewertet mit ϵ aus der aktuellen Arbeit).

Entropien mit den Werten aus [18] in guter Übereinstimmung:

$$S_{298}^\circ(C_2F_4) = 71,7 \text{ cal K}^{-1}\text{mol}^{-1} \quad (4.3)$$

$$S_{298}^\circ(CF_2) = 56,6 \text{ cal K}^{-1}\text{mol}^{-1} \quad (4.4)$$

In Abbildung 4.1 findet sich eine van't Hoff-Auftragung der Messwerte dieser Arbeit, flankiert von den Ergebnissen aus [6] und [10]. Die Ergebnisse aus [6] wurden dabei mit den neu bestimmten ϵ aus dieser Arbeit (3.5) angepasst. Hierbei spielen die vorhandenen Unterschiede der Absorptionskoeffizienten aus [6] und [10] für die Analyse von K_c nach dem zweiten Hauptsatz eine kleine Rolle, sind aber für die Analyse nach dem dritten Hauptsatz der Thermodynamik zu vernachlässigen.

Eine Auswertung auf Basis der Messwerte erfolgt mittels der Näherung starrer Rotoren und harmonischer Oszillatoren (siehe auch [27]). Als Ausgang dienen dabei die Frequenzen und Rotationskonstanten von C_2F_4 und CF_2 aus den Veröffentlichungen [18, 61–63]. Die Reaktionsenthalpie (bei 0 K) $\Delta H_{R,0}^\circ$ wurde dabei an die

Messwerte angepasst. Man erhält:

$$\Delta H_{R,0}^{\circ} = 67,5(\pm 0,5) \text{ kcal mol}^{-1} \quad (4.5)$$

Der angegebene Fehler trägt den in Abb. 4.1 sichtbaren Abweichungen Rechnung. Frühere Auswertungen nach dem dritten Hauptsatz [6, 10] lieferten die unten stehenden Werte für $\Delta H_{R,298}^{\circ}$ bzw. $\Delta H_{R,0}^{\circ}$. Ergebnisse für theoretische Betrachtungen liefern die Referenzen [19, 23]:

$$\begin{aligned} \Delta H_{R,298}^{\circ} [6] &= 68,8(\pm 1,7) \text{ kcal mol}^{-1} \\ \Delta H_{R,298}^{\circ} [10] &= 68,4(\pm 0,5) \text{ kcal mol}^{-1} \\ \Delta H_{R,0}^{\circ} [6] &= 67,8 \text{ kcal mol}^{-1} \\ \Delta H_{R,0}^{\circ} [10] &= 67,4 \text{ kcal mol}^{-1} \\ \Delta H_{R,0}^{\circ} [19,23] &= 67,3(\pm 0,6) \text{ kcal mol}^{-1} \end{aligned} \quad (4.6)$$

Vor diesem Hintergrund sollten die experimentellen und theoretischen Werte von K_c und $\Delta H_{R,0}^{\circ}$ nun ausreichend in Einklang gebracht worden sein. Allerdings mit einem Wert für $\Delta H_{R,0}^{\circ}$, der niedriger liegt als in [21] vorgeschlagen. Die von Cobos [60] für den Bereich von 300 – 2000 K modellierten Gleichgewichtskonstanten K_c aus Abb. 4.1, lassen sich mit der folgenden Anpassung beschreiben, um die sich auch die aufgenommenen Messwerte verteilen. Dabei werden die vorgenommenen Rechnungen für den Bereich von 1000 – 1500 K mit einer Genauigkeit von 1 % oder besser beschrieben:

$$K_c = 7,56 \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{T}{300 \text{ K}} \right)^{-2,4} \cdot \exp\left(\frac{-35050 \text{ K}}{T} \right) \text{ mol cm}^{-3} \quad (4.7)$$

Ebenfalls in Abb. 4.1 aufgetragen sind die Werte aus den Arbeiten von [10] und [6]. Hierbei sind die Werte aus [10] unkorrigiert übernommen worden, da das verwendete ϵ mit dem aus Gl. (3.5) vergleichbar ist. Mit diesen Werten würde sich der Faktor $7,56 \cdot 10^5$ aus Gl. (4.7) in Folge zu $9,05 \cdot 10^5$ ändern. Dagegen wurden die Werte aus [6] mit dem ϵ aus Gl. (3.5) neu ausgewertet. Hiermit würde sich der Faktor aus Gl. (4.7) zu $6,04 \cdot 10^5$ ändern. Für K_c aus Gl. (4.7) kann entsprechend eine Genauigkeit von $\pm 20\%$ angenommen werden. Dies entspricht $\pm 0,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ für das angepasste $\Delta H_{R,0}^{\circ}$, wie bereits in Gl. (4.5) angegeben. Die Messwerte finden sich in Tab. A.5.

Ergänzend sei angemerkt, dass die Werte für K_c aus [10] und den Ab-initio-Rechnungen aus [64] im Wesentlichen übereinstimmen. Die Referenzen [20, 21, 27] liefern weitere

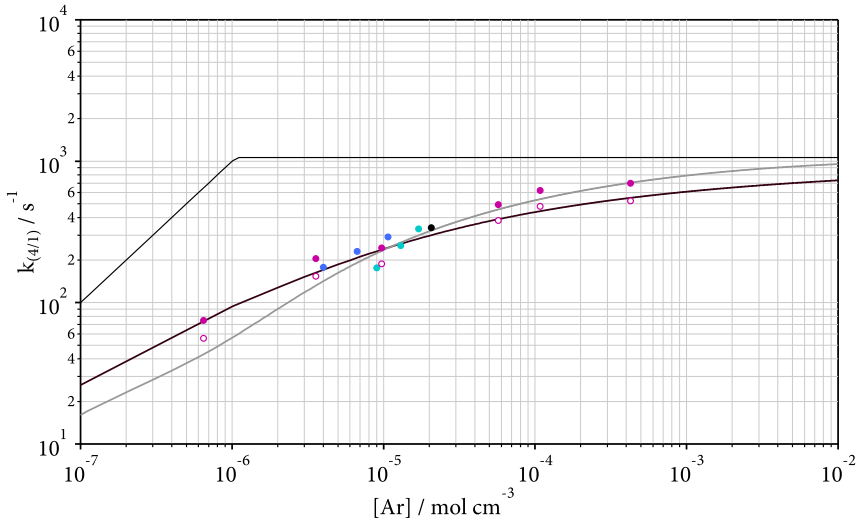


Abb. 4.2: Falloff-Kurve für die Reaktion $\text{C}_2\text{F}_4 \longrightarrow 2\text{CF}_2$ bei $T = 1200\text{ K}$ (● aktuelle Arbeit, ● [10], ● [9], ● [6], ○ [6], — Modell nach Gl. (4.27) mit $k_{(4/1),0}$ und $k_{(4/1),\infty}$, — Modell nach Gl. (4.26) mit $k_{(4/1),0}$ um Faktor 3 erhöht, Werte der Modelle aus Tab. A.1).

Vergleichswerte:

$$\begin{aligned}
 K_{c\ [10]}(1200\text{ K}) &= 5,6 \cdot 10^{-9}\text{ mol cm}^{-3} \\
 K_{c\ [64]}(1200\text{ K}) &= 7,2 \cdot 10^{-9}\text{ mol cm}^{-3} \\
 K_{c\ [27]}(1200\text{ K}) &= 2,7 \cdot 10^{-9}\text{ mol cm}^{-3} \\
 K_{c\ [21]}(1200\text{ K}) &= 3,1 \cdot 10^{-9}\text{ mol cm}^{-3}
 \end{aligned}
 \tag{4.8}$$

4.2 Geschwindigkeitskonstante $k_{(4/1)}$ für die Dissoziation

Die Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung $k_{(4/1)}$ lassen sich direkt aus den CF_2 -Absorptionsprofilen (Abb. 3.3 und 3.4) bestimmen. Hierbei erfolgt die Umwandlung von C_2F_4 in 2CF_2 bei hohen Temperaturen ($T > 1400\text{ K}$) in dem hier beobachteten Messzeitraum ($t < 1\text{ ms}$) so gut wie vollständig. Entsprechend sind die unter diesen Bedingungen bestimmten $k_{(4/1)}$ unabhängig von Unsicherheiten von ϵ . Dies gilt insbesondere für alle Messungen deren Ausbeute zur Bestimmung von ϵ im Abschnitt 3.3 herangezogen werden. Diese Ergebnisse waren für Messungen bei niedrigeren

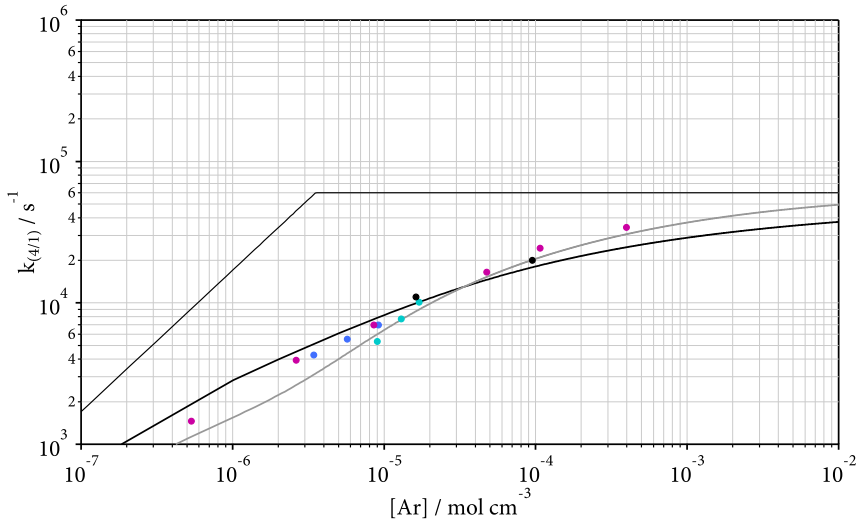


Abb. 4.3: Falloff-Kurve für die Reaktion $\text{C}_2\text{F}_4 \longrightarrow 2\text{CF}_2$ bei $T = 1400\text{ K}$ (● aktuelle Arbeit, ● [10], ● [9], ● [6], — Modell nach Gl. (4.27) mit $k_{(4/1),0}$ und $k_{(4/1),\infty}$, — Modell nach Gl. (4.26) mit $k_{(4/1),0}$ um Faktor 3 erhöht, Werte der Modelle aus Tab. A.1).

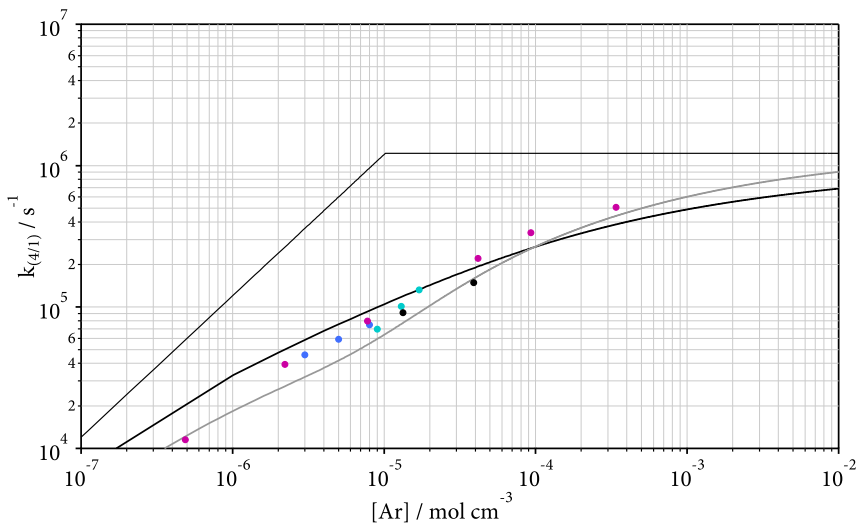


Abb. 4.4: Falloff-Kurve für die Reaktion $\text{C}_2\text{F}_4 \longrightarrow 2\text{CF}_2$ bei $T = 1600\text{ K}$ (● aktuelle Arbeit, ● [10], ● [9], ● [6], — Modell nach Gl. (4.27) mit $k_{(4/1),0}$ und $k_{(4/1),\infty}$, — Modell nach Gl. (4.26) mit $k_{(4/1),0}$ um Faktor 3 erhöht, Werte der Modelle aus Tab. A.1).

Temperaturen ($T < 1400$ K) entscheidend, da hier die Geschwindigkeitskonstante $k_{(4/1)}$ aus der Steigung des Absorptionsverlaufes bestimmt wird und somit von der Unsicherheit von ϵ abhängt. Ausgewählte Messwerte finden sich in Tab. A.5.

Wie erwartet, hängt die Geschwindigkeitskonstante $k_{(4/1)}$ von der Temperatur T und der Argonkonzentration $[\text{Ar}]$ ab. In den Abbildungen 4.2–4.4 sind Falloff-Kurven für die ausgewählten Temperaturen von 1200, 1400 und 1600 K aufgetragen. Messungen von $k_{(4/1)}$ mit abweichender Temperatur werden mit dem im Weiteren beschriebenen $[\text{Ar}]$ -abhängigen Temperaturkoeffizienten für die nächstgelegene Temperatur interpoliert.

In den Abbildungen aufgetragen sind außerdem die begrenzenden Hoch- und Niederdruck-Geschwindigkeitskonstanten und die in Abschnitt 4.4 modellierten und diskutierten Falloff-Kurven für $k_{(4/1)}(T, [\text{Ar}])$.

Die eigenen Messungen entsprechen im Wesentlichen einem Druckbereich nahe dem Zentrum der Falloff-Kurve. Ergänzend sind eine Reihe von Literaturwerten [6, 9, 10] mit aufgeführt, für die sich eine insgesamt gute Übereinstimmung mit Modell und eigenen Messwerten feststellen lässt. Die von [6, 10] postulierte Druckabhängigkeit lässt sich im Hinblick auf die eigenen Messungen nicht aufrecht erhalten. Für die Messungen aus [9] bei 1200 K war es notwendig, die Daten mit dem korrigierten Absorptionskoeffizienten neu auszuwerten.

4.3 Modellierung der Geschwindigkeitskonstanten

Die Geschwindigkeitskonstanten $k_{(4/1)}(T, [\text{Ar}])$ der betrachteten Reaktion lässt sich auf innermolekulare Dynamik zurückführen, die durch die Potentialfläche des Systems bestimmt wird. Der andere bestimmende Parameter ist der intermolekulare Energietransfer auf Basis von Stößen. Zur Untermauerung der Messergebnisse dieser und anderer Arbeiten wird im Folgenden auf die quantenmechanischen Berechnungen zur Potentialoberfläche von Cobos [60] zurückgegriffen. Im Rahmen dieser Modellierungen wird versucht die obigen Prozesse abzubilden und zu zeigen, welche Parameter semi-quantitativ abgeschätzt werden können und für welche Parameter die Werte aus den Anpassungen genügen müssen.

Wie im Folgenden gezeigt wird, lassen sich die Hochdruck-Geschwindigkeitskonstanten $k_{(4/1),\infty}$ und $k_{(4/2),\infty}$ mittels Ab-initio-Berechnungen aus den Parametern des Potentials charakterisieren. Für die Bestimmung der Niederdruck-Geschwindigkeitskonstanten $k_{(4/1),0}$ und $k_{(4/2),0}$ dient der angepasste mittlere Energietransfer $\langle \Delta E \rangle$ pro Stoß als Parameter.

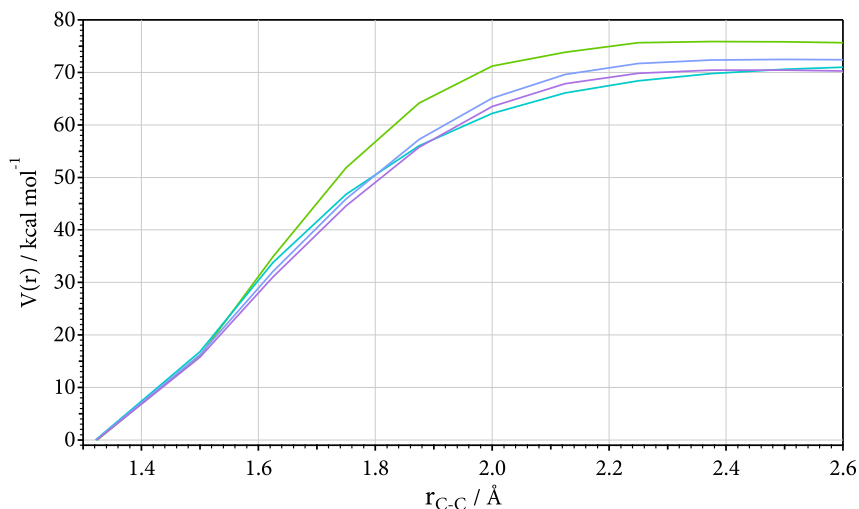


Abb. 4.5: MEP-Energie $V(r)$ für $\text{C}_2\text{F}_4 \rightarrow 2\text{CF}_2$ nach Rechnungen von Cobos [60] (— MP2/6-311+G(3df), — B3LYP/6-311+G(3df), — CBS-QB3, — G4).

4.3.1 Potentialparameter

Zunächst wird die Modellierung für die Hochdruck-Geschwindigkeitskonstanten betrachtet. Die Rekombination lässt sich dabei als ein Einfangprozess beschreiben und wird hier mit dem SACM/CT (Statistical Adiabatic Channel Model / Classical Trajectories) Ansatz aus [65] untersucht. Hierbei liegt der Schwerpunkt bei der Dynamik der Übergangsmode. Diese lassen sich durch Trajektorien auf einem anisotropischen Modellpotential beschreiben. Für eine Abschätzung der Geschwindigkeitskonstante $k_{(4/2),\infty}$ betrachtet man das $\text{F}_2\text{C}-\text{CF}_2$ -Potential entlang der Trajektorie mit der niedrigsten Energie (Minimum Energy Potential – MEP).

Zur Bestimmung des Potentials werden verschiedene quantenchemische Verfahren angewendet¹:

- Dichtefunktionaltheorie (DFT) auf dem B3LYP/6-311+G(3df) Niveau
- MP2/6-311+G(3df)
- CBS-QB3 (äquivalent zu MP2/CBS auf einer B3LYP/6-311+G(3df) Geometrie)
- G4 (äquivalent zu CCSD(T)/CBS auf einer B3LYP/6-31G(2df,p) Geometrie)

¹Alle Rechnungen wurden mit Gaussian09 [66] durchgeführt

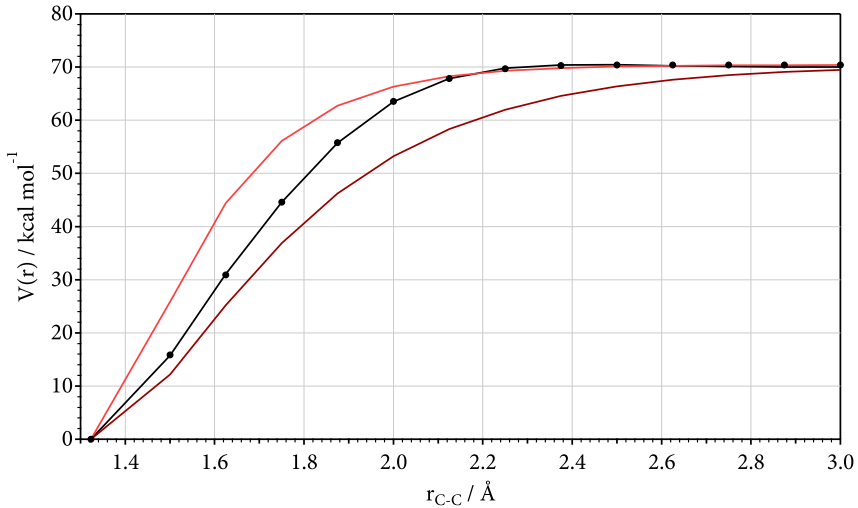


Abb. 4.6: MEP-Energie $V(r)$ für $\text{C}_2\text{F}_4 \rightarrow 2 \text{CF}_2$ (Rechnungen von Cobos [60]): • mit G4, — modifiziertes Morsepotential mit $\beta(r)$ aus Gl. (4.9), — Morsepotential mit $\beta = 3.0 \text{ \AA}^{-1}$, — Morsepotential mit $\beta = 5.2 \text{ \AA}^{-1}$).

Als erster Schritt wird eine Evaluierung der verschiedenen von Cobos [60] gerechneten MEP-Potentiale vorgenommen. In Abb. 4.5 findet sich eine Auftragung der Energien in Abhängigkeit des C–C-Abstandes. Für alle weiteren Betrachtungen wird das G4 Potential ausgewählt, da es das umfassendste der für diese Analysen zu Verfügung stehenden Modelle ist.

Abb. 4.6 liefert einen Vergleich zwischen den Ergebnissen der G4-Rechnungen und dem Standard-Morsepotential. Nicht zu übersehen ist eine signifikante Abweichung bei Verwendung des Standard-Morseparameters $\beta = 3,0 \text{ \AA}^{-1}$ (abgeleitet mit der C–C Kraftkonstanten aus [67] mit $8,9 \mu\text{dyn}\text{\AA}^{-1}$). Größere Abstände liefern für $\beta = 5,2 \text{ \AA}^{-1}$ eine genauere Übereinstimmung mit den Ergebnissen der G4-Rechnungen. Formell lassen sich Ergebnisse der G4-Rechnungen mit einem C–C bindungslängenabhängigen Morseparameter beschreiben:

$$\begin{aligned} \beta / \text{\AA}^{-1} &= 3,876 - 2,422 (r - r_e) + 4,722 (r - r_e)^2 \\ r_e &= 1,321 \text{ \AA} \end{aligned} \quad (4.9)$$

Die Struktur des Moleküls ist dabei abhängig von der Position entlang des MEP. Es findet ein Übergang von einer planaren zu einer antiplanaren Konfiguration statt. Der Winkel δ zwischen der CF₂-Ebene und der ursprünglichen Molekülebene erhöht sich

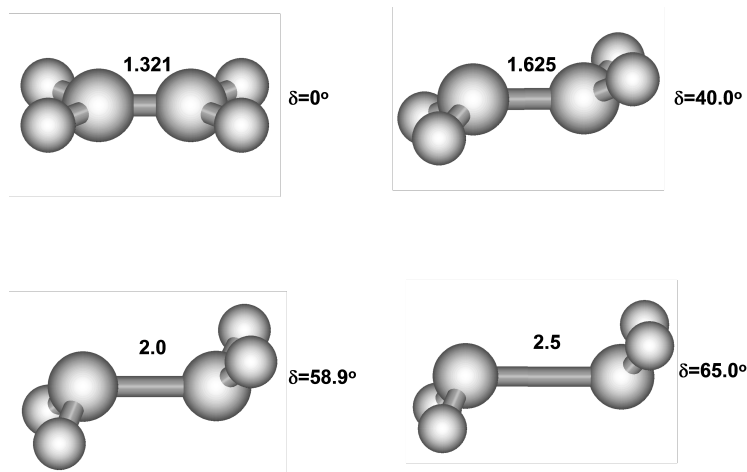


Abb. 4.7: C_2F_4 -Strukturen entlang des MEP für $C_2F_4 \rightarrow 2 CF_2$ (Rechnungen von Cobos [60] auf dem B3LYP/6-311+G(3df) Niveau für $r / \text{Å} = 1,321; 1,625; 2,0; 2,5$ bzw. $\delta = C-CF_2$).

dabei von $\delta = 0^\circ$ auf $\delta = 67^\circ$ für zunehmende $r - r_e$ (siehe auch Abb 4.7). Eine geeignete Beschreibung erhält man unter Einbeziehung r -abhängiger Rotationskonstanten aus den B3LYP/6-311G(3df) Rechnungen:

$$\frac{(A+B)}{2} / \text{cm}^{-1} = 0,0869 (1 + 0,333 (r - r_e) + 0,166 (r - r_e)^2)^{-1} \quad (4.10)$$

Gleichung (4.10) ist wichtig, um im Folgenden die Zentrifugalbarrieren der Reaktion zu bestimmen, die für die weiteren Betrachtungen der Nieder- und Hochdruck-Geschwindigkeitskonstanten benötigt werden.

Außer dem MEP-Potential (Abb. 4.5 und 4.6) zeigt sich eine ausgeprägte Anisotropie der Potentiale. Diese lässt sich durch die harmonischen Vibrationsfrequenzen ν_{tors} der C-C Torsionsmoden von CF_2 ebenfalls in Abhängigkeit der Bindungslänge $r - r_e$ beschreiben. Dabei werden die Übergangsmode mit wachsendem $r - r_e$, ausgehend von Vibrationen, zunehmend durch freie Rotationen ersetzt. Für $r < 1,7 \text{ Å}$ erscheint die r -Abhängigkeit für verschiedene ν_{tors} ungewöhnlich. Für $r > 1,7 \text{ Å}$ dagegen zeigt sich eine typische exponentielle Abhängigkeit für ν_{tors} .

Anschaulich lässt sich die Interaktion des Rotationspotentials – siehe auch Gl. (4.9) – auf der einen Seite und die r -abhängige Anisotropie auf der anderen Seite, als dynamische Barriere des Einfangprozesses beschreiben. Eine grafische Aufbereitung

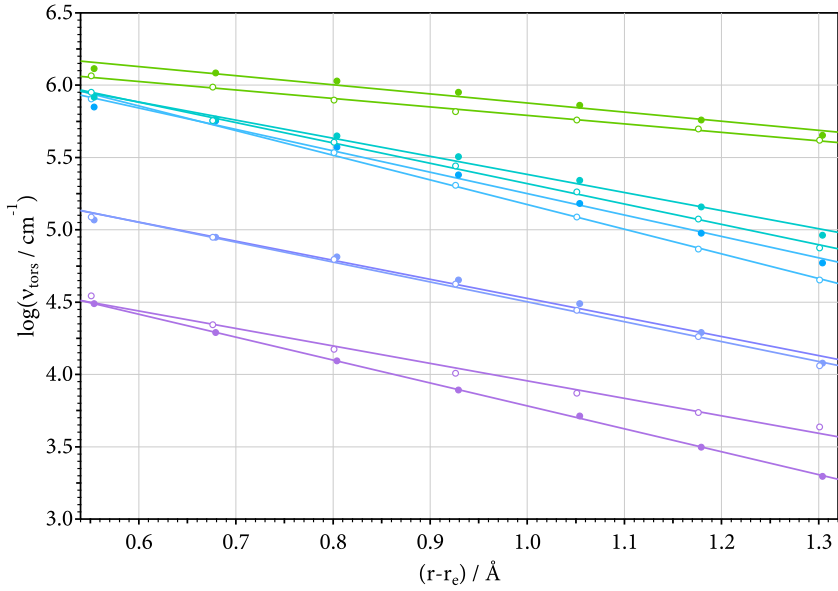


Abb. 4.8: Frequenzen von $\nu_{\text{tors}} / \text{cm}^{-1}$ für Übergangsmoden entlang des MEP für C₂F₄ \rightarrow 2 CF₂ (Rechnungen von Cobos [60] auf dem B3LYP/6-311+G(3df) Niveau mit $\alpha / \text{Å}$, 0,629, 1,25, 1,48, 1,32, 1,58 und dem MP2/6-311+G(3df) Niveau mit $\alpha / \text{Å}$, 0,585, 1,41, 1,71, 1,37, 1,21).

der mittels B3LYP beziehungsweise MP2-Rechnungen ermittelten Werte findet sich in Abb. 4.8.

Der aufgezeigte Zerfall lässt sich analog zu [68] mit dem Anisotropieparameter α charakterisieren:

$$\nu_{\text{tors}} = \exp(-\alpha(r - r_e)) \text{ cm}^{-1} \quad (4.11)$$

Für die beiden unterschiedlichen Rechenverfahren ergeben sich die durchschnittlichen Werte der jeweiligen α zu:

$$\alpha_{\text{B3LYP}} = 1,19 \text{ Å} \quad (4.12)$$

$$\alpha_{\text{MP2}} = 1,26 \text{ Å} \quad (4.13)$$

Eine Abschätzung für β liefert Abb. 4.5. Da die relevanten betrachteten Zentrifugalbarrieren bei großen $r - r_e$ liegen, kann β und in Folge auch das Verhältnis α/β

abgeschätzt werden:

$$\beta = 5,2 \text{ \AA}^{-1} \quad (4.14)$$

$$\alpha/\beta = 0,23 \quad (4.15)$$

Die Arbeit aus [69] legt dabei nahe, dass es sich mit $\alpha = 0,23$ um ein ungewöhnlich niedriges Verhältnis handelt. Generell geht man für Verhältnisse von $\alpha/\beta \rightarrow 1$, von dem Vorhandensein eines lose aktivierten Komplexes aus (Phase Space Theory). Dem gegenüber ist $\alpha/\beta \rightarrow 0$ für einen starr aktivierten Komplex charakteristisch (Rice-Ramsberger-Kassel-Marcus Theorie [69]). Der kleine Wert für α/β und die starke Anisotropie des Potentials können letztlich als Ursache für die kleinen Werte gemessener Hochdruck-Geschwindigkeitskonstanten $k_{(4/2),\infty}$ der Rekombination angenommen werden.

4.3.2 Hochdruck-Geschwindigkeitskonstanten $k_{(4/1),\infty}$ und $k_{(4/2),\infty}$

Für die Modellierung der Hochdruck-Geschwindigkeitskonstanten steht leider keine Möglichkeit zur Verfügung, Ab-initio-Rechnungen für das vollständige Potential durchzuführen. Es erfolgt stattdessen ein Rückgriff auf einen semi-quantitativen SACM/CT-Ansatz nach [65]. Es finden die in 4.3.1 beschriebenen charakteristischen Potentialeigenschaften Eingang.

Für die Analyse der hier untersuchten Vorgänge wird auf eine vereinfachte Betrachtung zurückgegriffen. Beschrieben werden soll die Reaktion von zwei quasi-linearen und identischen Molekülen, die ein lineares Addukt bilden. Modelliert wird dies über das Valenzpotential. Das Verhältnis für die Bindungsbildung liefert α/β aus Gleichung (4.15).

Der Modellierungsansatz sollte ausreichend sein, um die Rigiditätsfaktoren f_{rigid} des Bindungsprozesses abzubilden. Diese Faktoren sind bei den hier untersuchten freien Radikalen verantwortlich für den Übergang der freien Rotationen in die Torsionschwingung des Adduktes. Die Rechnungen in Ref. [65] für ein nichtlineares Addukt kommen zu vergleichbaren Ergebnissen. Der Übergang für die dritte freie Rotation von nicht linearem CF_2 in zwei niederfrequente Torsionschwingungen von CF_2 als Teil des C_2F_4 -Moleküls kann vernachlässigt werden, da es keinen wesentlichen Einfluß auf die Potentialkurven der adiabatischen Kanäle hat.

Für die Modellierung wird das Morse-Typ MPE-Potential mit einem anisotropischen Winkel-Potential analog zu Gl. (4.11) kombiniert. Der untersuchte Temperaturbereich ist dabei deutlich größer, als die charakteristischen Temperaturen der Rotations-

und Torsionsmoden der freien Reaktanden. Um dennoch die Bindungsbildung beschreiben zu können, folgt das Modell klassischen Trajektorien auf dem Potential. In Abs. IV der Ref. [65] finden sich die analytischen Ergebnisse dieses Ansatzes. Für die hier untersuchten Reaktionen werden geeignet abgeleitete Zusammenhänge verwendet.

Eine Zusammenfassung der modellierten Werte für $k_{(4/1),\infty}$, $k_{(4/2),\infty}$ und K_c findet sich in Tabelle A.3. Zusätzlich werden dort auch die Werte der Phasenraum-Betrachtungen $k_{(4/2),\infty}^{\text{PST}}$ für ($\alpha/\beta \gg 1$) und die Rigiditätsfaktoren $f_{\text{rigid}} = k_{(4/2),\infty}/k_{(4/2),\infty}^{\text{PST}}$ aufgeführt. Die Ergebnisse können mit Gl. (4.1) und den folgenden Termen angenähert werden:

$$\begin{aligned} k_{(4/2),\infty} &= 2,26 \cdot 10^{10} \cdot \left(\frac{T}{300 \text{ K}}\right)^{1,53} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \\ &= 3,75 \cdot 10^{-14} \cdot \left(\frac{T}{300 \text{ K}}\right)^{1,53} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \end{aligned} \quad (4.16)$$

$$k_{(4/1),\infty} = 1,71 \cdot 10^{16} \cdot \left(\frac{T}{300 \text{ K}}\right)^{-0,87} \cdot \exp\left(\frac{-35050 \text{ K}}{T}\right) \text{ s}^{-1} \quad (4.17)$$

Wie die Auftragungen in Abbildung 4.9 zeigen, gibt es für Gl. (4.16) eine sehr gute Übereinstimmung mit den Messergebnissen aus [11–14]. Weitere nicht aufgetragene Daten bei Raumtemperatur aus Ref. [12,15,70] stimmen ebenfalls mit den präsentierten Ergebnissen überein. Die Daten aus Ref. [7] werden – wie in Ref. [32] diskutiert – nicht berücksichtigt.

Mit der beobachteten Übereinstimmung zwischen den experimentellen Daten und den Hochdruck-Geschwindigkeitskonstanten aus dem vorliegenden Modell kann mit etwas Vorsicht auf eine quantitative Aussagekraft der Modelldaten geschlossen werden. Interessant ist hierbei, dass das Modell den Ursprung der überraschend kleinen Werte für die Hochdruck-Geschwindigkeitskonstanten, mit Bezug auf die Eigenschaften des Potentials, aufzeigt.

4.3.3 Niederdruck-Geschwindigkeitskonstante $k_{(4/1),0}$

Wie bereits erwähnt, wird in den vorliegenden Experimenten ausschließlich [Ar] als Trägergas eingesetzt. Der mittels Energietransfer pro Stoß ($\langle \Delta E \rangle$) zwischen [Ar] und dem angeregten Probegas C₂F₄ ist dabei ein bestimmender Parameter für die Niederdruck-Geschwindigkeitskonstante $k_{(4/1),0}$ (und auch $k_{(4/2),0}$). In direkter Beziehung zu $\langle \Delta E \rangle$ steht auch noch die zu behandelnde Stoßeffizienz β_c . Für die weitere Analyse wird auf den Standardformalismus aus Ref. [71] zurückgegriffen. Zur

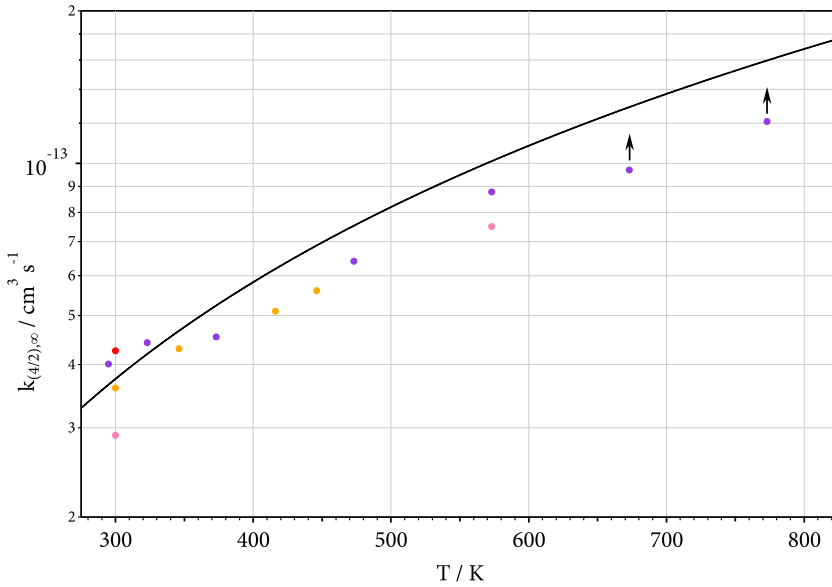


Abb. 4.9: Rekombinations-Geschwindigkeitskonstante $k_{(4/2),\infty}$ für den Hochdruckbereich von $2 \text{ CF}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{F}_4$ nach experimentellen Ergebnissen (● [11] mögliche Falloff-Effekte für $T > 650 \text{ K}$, ● [12], ● [13], ● [14]) und dem Modell — nach Gl. (4.15).

besseren Übersicht sind in der Tabelle A.4 die Faktoren und molekularen Parameter aufgelistet, die in die Geschwindigkeitskonstante $k_{1,0}$ Eingang finden. Die verwendete Nomenklatur wird im Folgenden direkt aus Ref. [71] übernommen.

In einem ersten Schritt wird der Rotationsfaktor F_{rot} bestimmt. Hierzu werden die Zentrifugalbarrieren aus Gl. (4.10) und dem zugehörigen MEP-Potential abgeleitet. Für die harmonische Vibrations-Zustandsdichte $\rho_{\text{vib,h}}(E_0)$ ergibt sich:

$$\rho_{\text{vib,h}}(E_0) = 2,48 \cdot 10^{10} \text{ kcal mol}^{-1} \quad (4.18)$$

Der Wert für den anharmonischen Faktor F_{anh} kann nicht mit Sicherheit bestimmt werden. Mit Blick auf die Referenzen [72] und [73] wird F_{anh} wie folgt abgeschätzt:

$$F_{\text{anh}} \approx 1,7 \quad (4.19)$$

Die Geschwindigkeitskonstante für starke Stöße (SC) ergibt sich zu:

$$k_{(4/1),0}^{\text{SC}} = [\text{Ar}] 2,45 \cdot 10^{28} \cdot \left(\frac{T}{300 \text{ K}}\right)^{-8,70} \cdot \exp\left(\frac{36660 \text{ K}}{T}\right) \text{ s}^{-1} \quad (4.20)$$

Bezieht man die Stoßeffizienz für schwache Stöße auf $\beta_c = k_{1,0}/k_{1,0}^{SC}$ erhält man:

$$k_{(4/1),0} = [\text{Ar}] 1,26 \cdot 10^{28} \cdot \left(\frac{T}{300 \text{ K}}\right)^{-8,70} \cdot \exp\left(\frac{-36660 \text{ K}}{T}\right) \text{ s}^{-1} \quad (4.21)$$

Für die Erlangung von β_c wird dabei Abschnitt 4.4 vorgegriffen, in welchem der Wert für den Temperaturbereich von 1200 – 1600 K durch Anpassung aus den Kurven für Falloff-Kurven bestimmt wird. Das angepasste β_c ist dabei äquivalent zu:

$$\langle \Delta E(E_0) \rangle \approx 250 \text{ cm}^{-1} \quad (4.22)$$

Überraschenderweise ist der Wert für das temperaturunabhängige $\langle \Delta E(E_0) \rangle$ größer als erwartet. Zurückzuführen ist dies vermutlich auf Unsicherheiten in den unterschiedlichen, $k_{(4/1),0}$ zu Grunde liegenden Parametern. Ungeachtet dessen erscheint die Größenordnung des angepassten β_c und des abgeleiteten $k_{(4/1),0}$ geeignet, um für den untersuchten Temperaturbereich von 1100 – 1600 K repräsentativ zu sein.

4.4 Falloff-Kurven

Für die Beschreibung des $k_{(4/1)}$ -Übergangs von den Niederdruckwerten $k_{(4/1),0}$ zu den Hochdruckwerten $k_{(4/1),\infty}$ lässt sich der folgenden Falloff-Ausdruck verwenden (analog gilt dies für auch $k_{(4/2)}$):

$$k_{(4/1)}/k_{(4/1),\infty} \approx \frac{x}{1+x} F(x) \quad (4.23)$$

$$x = \frac{k_{(4/1),0}}{k_{(4/1),\infty}}$$

Die Verbreiterungsfaktoren $F(x)$ stammen dabei aus den Arbeiten [73–75]. Von zentraler Bedeutung ist der Zentrumsverbreiterungsfaktor F_{cent} . Für eine möglichst exakte Beschreibung wäre eine Untersuchung auf Basis einer kompletten Theorie unimolekularer Reaktion notwendig. Für die konkrete Anwendung im vorliegenden Fall genügt allerdings auch eine vereinfachte Betrachtung nach [74].

Für den Temperaturbereich von 1000 – 2000 K werden starke und schwache Stöße berücksichtigt. Für den Zentrumsverbreiterungsfaktor erhält man auf diese Weise nach [74]:

$$F_{\text{cent}} \approx 0,10 \quad (4.24)$$

Dabei beobachtet man eine Vergrößerung von F_{cent} für Temperaturen bis zu einem Wert von 1400 K (Tab. A.4). Auf dieser Basis kann F_{cent} angenähert werden zu:

$$F_{\text{cent}} \approx 0,91 \cdot \exp\left(\frac{-T}{250 \text{ K}}\right) + 0,09 \cdot \exp\left(\frac{-T}{250 \text{ K}}\right) + \exp\left(\frac{-7400 \text{ K}}{T}\right) \quad (4.25)$$

Für eine höhere Genauigkeit der oben betrachteten Werte muss eine eventuell bei den Verbreiterungsfaktoren auftretende Asymmetrie berücksichtigt werden. Zum Beispiel $F(x) \neq F(x^{-1})$, wie auch in den Referenzen [73–75] herausgearbeitet wird. Es ergeben sich zwei Möglichkeiten: So könnte man die experimentell ermittelten Werte der Falloff-Kurven mit einem einfachen symmetrischen Verbreiterungsfaktor anpassen. Den geeigneten Verbreiterungsfaktor liefert hierbei Ref. [71]. Als Anpassung für $F(x)$ erhält man dann:

$$F(x) \approx F_{\text{cent}} \frac{1}{1 + (\log(x)/N)^2} \quad (4.26)$$

$$N \approx 0,75 - 1,27 \log(F_{\text{cent}})$$

Betrachtet man die Ergebnisse vor dem Hintergrund der experimentellen Streuung (siehe Abb. 4.2–4.4), zeigt diese vereinfachte Methode ein zufriedenstellendes Bild. Ein alternativer Ansatz wäre die Verwendung asymmetrischer Verbreiterungsfaktoren, wie sie die Referenzen [73–75] diskutieren. Für $F(x)$ findet sich die folgende Beschreibung, wobei die Werte für N^* von der Gl. (6.3) aus [73] abgeleitet wurden:

$$F(x) = 1 - (1 - F_{\text{cent}}) \cdot \exp\left(-\frac{\left(\frac{\log(1,5x)}{N}\right)^2}{N^*}\right) \quad (4.27)$$

$$N \approx 0,75 - 1,27 \cdot \log(F_{\text{cent}})$$

$$N^* = 2 \quad \text{für } \log(1,5x) > 0$$

$$N^* = 2(1 - 0,15 \cdot \log(1,5x)) \quad \text{für } \log(1,5x) < 0$$

Eine Auftragung, die die Resultate von Gl. (4.27) in Relation zu den Messwerten setzt, findet sich ebenfalls in den Abbildungen 4.2–4.4. Die hier sichtbaren Wendepunkte sind Artefakte der Anpassungsmethodik, die sich bei den hier beobachteten, ungewöhnlich niedrigen Werten für F_{cent} , bemerkbar machen.

Ein Nebeneffekt der unterschiedlichen Methoden nach Gleichung (4.26) bzw. (4.27) sind die aus der Anpassung resultierenden unterschiedlich großen $k_{(4/1),0}$. Hierbei ist der Wert für $k_{(4/1),0}$ nach Gleichung (4.26) zwei bis dreimal größer als nach (4.27). Unabhängig von den Unterschieden in den angepassten $k_{(4/1),0}$ lässt sich für die modellierten und experimentellen Falloff-Kurven im Rahmen der experimentellen Streuung eine überzeugende Übereinstimmung feststellen.

4.5 Literaturwerte

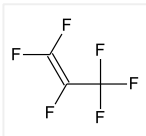
Interessant ist an dieser Stelle ein Vergleich mit den verfügbaren Messwerten aus der Literatur. Hier ist festzustellen, dass die experimentell ermittelten Hochdruck-Geschwindigkeitskonstanten aus den Referenzen [11–14] ohne weitere Anpassungen gut mit den obigen Ergebnissen übereinstimmen. Eine entsprechende Übersicht findet sich in Abbildung 4.9.

Für die modellierten Falloff-Kurven von k_2 bei 873 K führt die Verwendung der gleichen Niederdruck-Dissoziations-Geschwindigkeitskonstanten, die auch für die Modellierung bei Temperaturen > 1100 K verwendet werden, zu einer signifikanten Diskrepanz mit Referenz [11]. Der zu beobachtende Falloff sollte den Ergebnissen der Modellierung nach größer sein, als der im Experiment beobachtete. Die festgestellte Diskrepanz ließe sich nur durch ein Vergrößern der Werte von $k_{(4/2),0}$ kompensieren. Allerdings kann dies im vorliegenden Fall aus theoretischen Gründen ausgeschlossen werden. Eine zufriedenstellende Erklärung für diese spezielle Beobachtung muss diese Arbeit darum schuldig bleiben.

Eine Übersicht über die verwendeten modellierten Geschwindigkeitskonstanten findet sich im Anhang in Tabelle A.1.

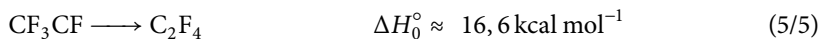
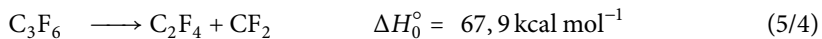
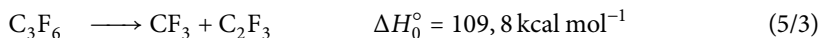
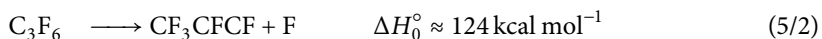
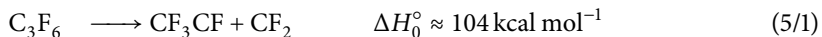
Kapitel 5

Hexafluorpropen (C_3F_6)



Mit den gewonnenen Erkenntnissen über die Dissoziation von C_2F_4 ist es nun auch möglich, die Dissoziationsprozesse für komplexere Fluorcarbone zu beschreiben. In diesem Abschnitt wird zunächst eine Untersuchung von Hexafluorpropen (C_3F_6) vorgenommen. Dabei wird, wie auch schon zuvor für das C_2F_4 , die Absorption von CF_2 bei 248 nm verfolgt. Der relativ große Absorptionskoeffizient $\epsilon_{CF_2}(T)$ (Gl. 3.5) erlaubt die Variation der Reaktandenkonzentration in Ar über einen weiten Bereich von 60 bis 1000 ppm. Der Temperaturbereich in den Messungen erstreckte sich von 1330 – 2210 K. Die zugehörigen Ar-Konzentrationen wurden in einem Bereich von $2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$ variiert.

Für eine bessere Übersicht folgt eine Zusammenfassung der möglichen Reaktionskanäle, die bereits in der Einleitung Verwendung fanden:



5.1 Messwerte

Die gemessenen Daten lassen sich bezüglich der Auswertung in zwei Gruppen aufteilen. Zum einen finden sich Messungen bei hohen Temperaturen und kurzen Reaktionszeiten (Abb. 5.1). Hier findet eine vollständige Dissoziation von C_3F_6 zu CF_2 statt. Das Absorptionssignal bleibt nach dem initialen Anstieg über die verbleibende Messzeit (Abs. 2.5.3) auf einem konstanten Niveau. Eine Auswertung der

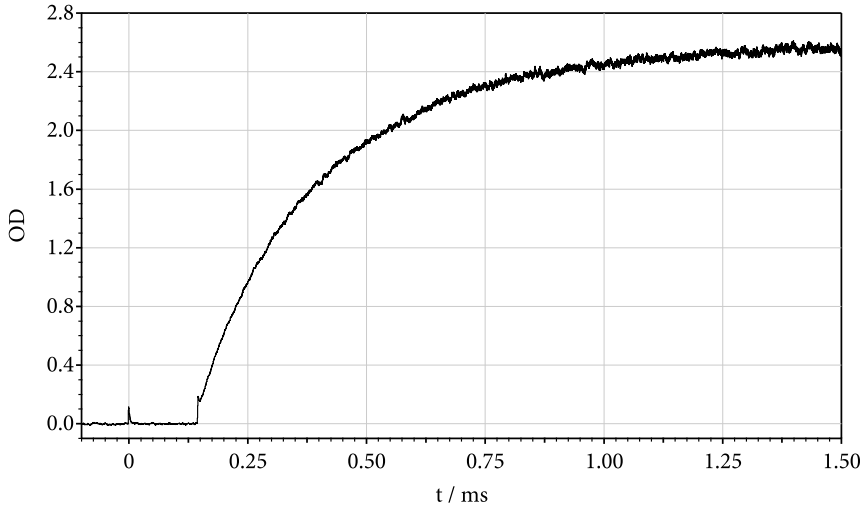


Abb. 5.1: Bildung von CF_2 durch thermische Dissoziation von C_3F_6 in der reflektierten Stoßwelle. Die Schlierenspitzen kennzeichnen die einlaufende bzw. reflektierte Stoßwellenfront. ($[C_3F_6]_0/[Ar] = 520$ ppm, $[Ar] = 6,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$, $T = 1726$ K)

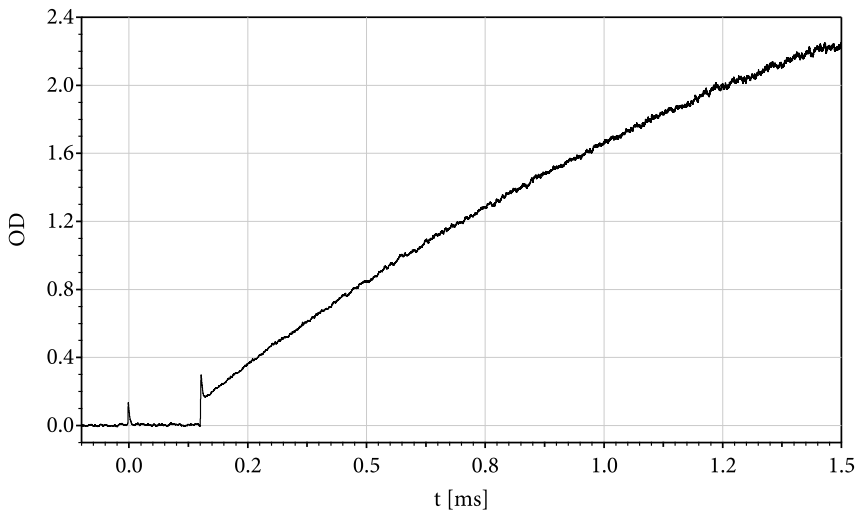


Abb. 5.2: Bildung von CF_2 durch thermische Dissoziation von C_3F_6 in der reflektierten Stoßwelle. Die Schlierenspitzen kennzeichnen die einlaufende bzw. reflektierte Stoßwellenfront. ($[C_3F_6]_0/[Ar] = 520$ ppm, $[Ar] = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$, $T = 1567$ K)

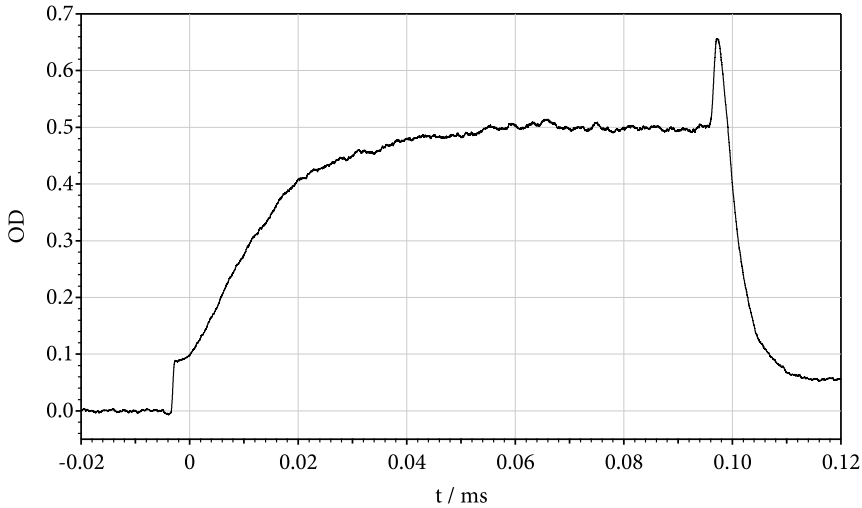


Abb. 5.3: Bildung von CF_2 durch thermische Dissoziation von C_3F_6 in der einlaufenden Stoßwelle. Die Schlierenspitzen sind von der Absorptionskurve nur anhand der Steigung zu unterscheiden. ($[\text{C}_3\text{F}_6]_0/[\text{Ar}] = 520 \text{ ppm}$, mit $[\text{Ar}] = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$, $T = 1876 \text{ K}$, $\rho_{21} = 3,4$ in der einfallenden Wellenfront und $[\text{Ar}] = 3,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$, $T = 4030 \text{ K}$ in der reflektierten Wellenfront)

Anfangssteigung ist in Folge mittels der Halbwertszeit des Anstieges oder auch nach Gleichung (2.21) möglich.

Zum anderen treten bei niedrigeren Temperaturen Messungen auf, bei denen im Rahmen der Messzeit ($< 1, 5 \text{ ms}$) kein vollständiger Umsatz des Eduktes zu beobachten ist. Abbildung 5.2 zeigt hier ein typisches Beispiel. In diesem Fall ist ausschließlich eine Auswertung nach Gleichung (2.21) möglich. Dafür muss die Endkonzentration von $[\text{CF}_2]_{t=\infty}$ rekonstruiert werden. Solange keine Temperaturabhängigkeit der Ausbeute beobachtet werden kann, lässt sich der Wert für $[\text{CF}_2]_{t=\infty}/[\text{C}_3\text{F}_6]_{t=\infty}$ aus den Messungen bei höheren Temperaturen (1800–2000 K) mit vollständiger Dissoziation von CF_2 ableiten. Eine repräsentative Zusammenfassung der für die Auswertung verwendeten Messwerte findet sich in Tabelle A.6.

5.1.1 Trägergaskonzentration

Messungen in der einlaufenden Stoßwelle erlauben, im Vergleich mit der reflektierten Welle, eine Untersuchung bei deutlich niedrigeren Drücken. Abbildung 5.3 liefert

eine beispielhafte Darstellung für hohe Temperaturen und Konzentrationen. Deutlich zu sehen ist der Zerfall von CF_2 in der reflektierten Wellenfront.

5.1.2 Ausbeute

Eine erste Sichtung der Messergebnisse (Tab. A.6) erfolgt bezüglich der erzielten Ausbeute der Dissoziation von C_2F_4 zu CF_2 . Abbildung 5.1 zeigt hier beispielhaft das Absorptionsprofil für eine Messung bei hoher Temperatur und hoher Konzentration (> 300 ppm). Für Messungen mit Konzentrationen von 300 – 1000 ppm ergibt sich die folgende Ausbeute:

$$\frac{[CF_2]_{t=\infty}}{[C_3F_6]_{t=0}} = 2,6(\pm 0,4) \quad (5.1)$$

Für Messungen bei niedrigen Konzentrationen um 60 ppm wird eine signifikant niedrigere Ausbeute festgestellt:

$$\frac{[CF_2]_{t=\infty}}{[C_3F_6]_{t=0}} = 1,8(\pm 0,3) \quad (5.2)$$

Für eine Ausbeute von 3 CF_2 würde sich der einfache Erklärungsansatz anbieten, dass der beobachtete Vorgang der energetisch günstigsten Reaktion (5/4) mit einem anschließenden schnellen Zerfall von C_2F_4 entspricht. Die Referenzen aus der Literatur [28–30, 46, 49] legen allerdings einen komplexeren Mechanismus mit der Beteiligung der Reaktionen (5/1–5/3) nahe. Dafür spricht auch die beobachtete Abhängigkeit von der Konzentration.

Eine Abhängigkeit der Ausbeute von der Temperatur kann nicht beobachtet werden.

5.1.3 Absorption des Muttermoleküls

Bei aufmerksamer Analyse der Abbildungen 5.1–5.3, lässt sich ein Sprung in der Absorption feststellen, dessen Ursache nicht die Schliere ist. Auch ist zu diesem frühen Zeitpunkt noch keine so weitgehende CF_2 -Bildung erfolgt, um Quelle für den Effekt zu sein.

Zurückführen lässt sich der Sprung durch die UV-Absorption des Muttermoleküls. Das Absorptionsmaximum des Spektrums von C_3F_6 liegt bei 180 nm. Bei niedrigeren Temperaturen (< 1000 K) ist der resultierende Effekt bei 248 nm zu schwach, um beobachtet werden zu können [14, 76]. Bei zunehmenden Temperaturen verbreitert sich durch die vibrationsangeregten heißen Moleküle allerdings das Spektrum. Da

die Messungen im Wesentlichen bei höheren Temperaturen stattfinden, ergibt sich ein signifikanter Einfluss auf das aufgezeichnete Signal.

Die Temperaturabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten $\epsilon_{(C_3F_6)}$ aus den vorliegenden Messungen ergibt sich zu:

$$\epsilon_{(C_3F_6)} \approx 3,2 \cdot 10^8 \cdot \exp\left(\frac{11200 \text{ K}}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \quad (5.3)$$

und entspricht damit den Erwartungen [58]. Für 1500 K lässt sich ein Wert mit dem Betrag von einem Zehntel des Maximalwertes bei 180 nm feststellen.

Für die Auswertung wird der Effekt kompensiert, in dem die Nulllinie der CF_2 -Absorption um den durch (5.3) beschriebenen Wert verschoben wird.

5.1.4 Reaktionswege

Die Abhängigkeit der Ausbeute von der Anfangskonzentration legt den Schluss nahe, dass den Reaktionen (5/1)–(5/4) Sekundärreaktionen folgen. Zum einen könnte gebildetes C_2F_4 aus Reaktion (5/4) bzw. aus der Reaktionsfolge (5/1) + (5/5) bei hohen Temperaturen zerfallen:



Auf diesem Weg wäre es möglich eine Ausbeute von 3 zu erzielen (ΔH_0° aus Abs. 4). Allerdings müssen die Reaktionen (5/2) und (5/3) gegebenenfalls berücksichtigt werden. Auf Reaktion (5/3) könnte eine der beiden nachstehenden Reaktionen folgen und ebenfalls für eine Ausbeute von 3 CF_2 pro C_3F_6 -Zerfall sorgen:



Der bimolekulare Charakter von Reaktion (5/7) sollte allerdings bei niedrigen Probenkonzentrationen zu einer Verringerung der CF_2 -Ausbeute führen. Wie bereits in Abs. 5.1.2 ausgeführt, ist dies bei den Messungen beobachtet worden. Vergleichbares Verhalten sollte sich beobachten lassen, wenn Reaktion (5/2) eine signifikante Rolle in dem vorliegenden Prozess spielt.

Die vorgenommenen Messungen für die UV-Absorption von CF_2 reichen allerdings nicht aus, um qualifizierte Aussagen zu den tatsächlich stattfindenden Reaktionsschritten zu treffen. Ein Rückgriff auf Modellrechnungen in Abschnitt 5.2 wird helfen, die wichtigsten Fragen zu klären.

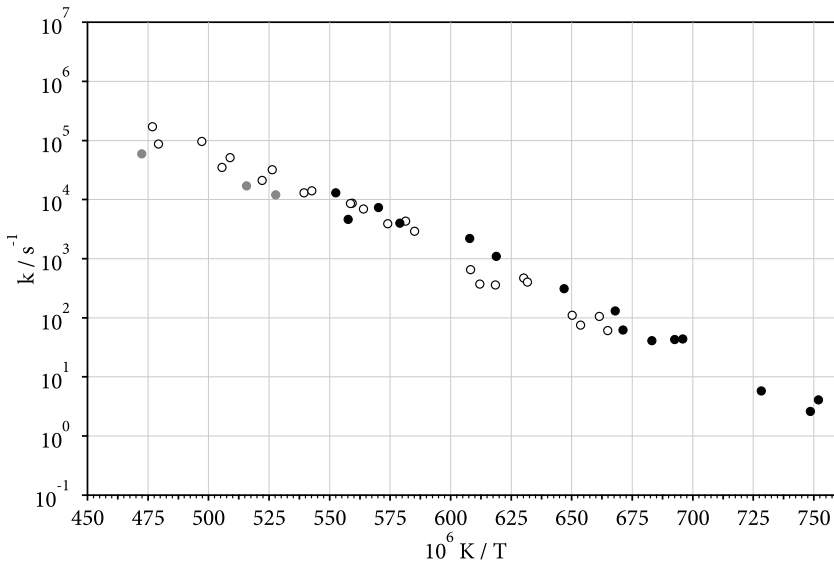


Abb. 5.4: Geschwindigkeitskonstanten k der Dissoziation von C_3F_6 . Mit den experimentellen Werten

- $[Ar] = (2 - 10) \cdot 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$ mit $[C_3F_6]_0/[Ar] \approx 500 \text{ ppm}$
- $[Ar] = (2 - 10) \cdot 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$ mit $[C_3F_6]_0/[Ar] \approx 70 \text{ ppm}$
- $[Ar] = (2 - 3) \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ mit $[C_3F_6]_0/[Ar] \approx 1100 \text{ ppm}$

5.1.5 Geschwindigkeitskonstante k

Die aus den Messergebnissen ermittelten und in Tabelle A.6 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten k , sind in Abbildung 5.4 in Abhängigkeit zur Temperatur aufgetragen. Der Messbereich umfasst dabei verschiedenen Probegas-Konzentrationen im Bereich von 60 – 1100 ppm in Ar. Die untersuchten Ar-Konzentrationen bewegen sich zwischen $2 \cdot 10^{-6} - 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$. Eine Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Probegaskonzentration lässt sich nicht beobachten.

Dagegen tritt ein signifikanter Effekt für k bei unterschiedlichen Trägergaskonzentrationen $[Ar]$ auf. So wird für sinkende $[Ar]$ eine Korrelation mit der Verkleinerung von k beobachtet. Bei Temperaturen um 2000 K führt eine Verringerung von $[Ar] = 8 \cdot 10^{-5}$ auf $[Ar] = 2 \cdot 10^{-6}$ zu einer Verkleinerung von k um Faktor 4. Die Untersuchungen in Abschnitt 5.2.4 werden dies auf Falloff-Effekte der vorliegenden unimolekularen Reaktion zurückführen.

Unter Berücksichtigung der $[Ar]$ -Abhängigkeit der vorliegenden Reaktionen, ergibt

sich eine vorläufige Geschwindigkeitskonstante k für $[\text{Ar}] = 8 \cdot 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$ von:

$$\begin{aligned} k &= 8,3 \cdot 10^{16} \cdot \exp\left(\frac{-40939 \text{ K}}{T}\right) \text{ s}^{-1} \\ &= 8,3 \cdot 10^{16} \cdot \exp\left(\frac{-81,3 \text{ kcal mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ s}^{-1} \end{aligned} \quad (5.4)$$

Für die oberen und unteren Temperaturgrenzen des untersuchten Messbereiches erhält man mit (5.4) entsprechend k zu:

$$\begin{aligned} k(1330 \text{ K}) &= 3,6 \text{ s}^{-1} \\ k(2000 \text{ K}) &= 0,1 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

5.2 Analyse mit Hilfe quantenchemischer Modellierungen

Eine hinreichende Beschreibung der Reaktionsvorgänge für die beobachteten Moleküle ist allein auf Basis der aufgenommenen Messdaten nicht möglich. Hier bietet sich – wie schon bei der Auswertung von C_2F_4 – ein Rückgriff auf quantenchemische Simulationen an, um das Verständnis für die Vorgänge zu vertiefen. C. Cobos hat auch hier freundlicherweise mit seinen Rechnungen einen umfassenden Beitrag [31] geliefert.

5.2.1 Modellierungsmethoden

Zur quantenchemischen Analyse werden verschiedene Ansätze herangezogen. Ab-initio-Methoden werden eingesetzt, um die Energieniveaus zu beschreiben. DFT-Rechnungen finden Anwendung um die Schwingungsfrequenzen der Übergangszustände zusammen mit den Rotationskonstanten zu bestimmen [36]. Eine Auflistung der Ergebnisse für Reaktionsenthalpien aus CBS-QB3 [77], G4 [78] und G4MP2 [79] Rechnungen [66] findet sich in Tabelle A.6. Zusätzlich findet sich auch der Übergangszustand aus Reaktion (5/4) und Folgedissoziation aus Reaktion (5/6).

5.2.2 Energieprofile der Dissoziationswege

Untersuchungen der Potentialflächen erlauben einen Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten für Hin- und Rückreaktionen.

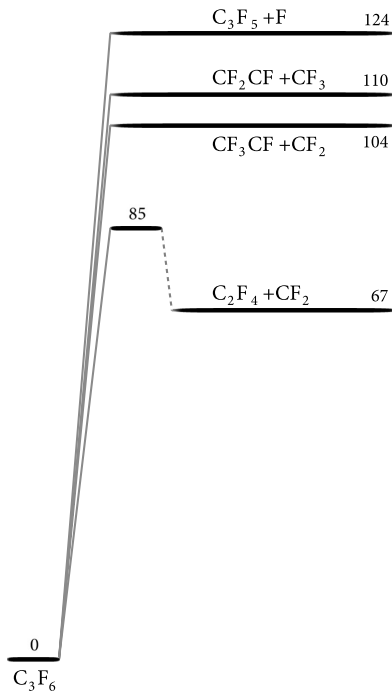


Abb. 5.5: Energiediagramm der primären Dissoziationskanäle für die Dissoziation von C_3F_6 .

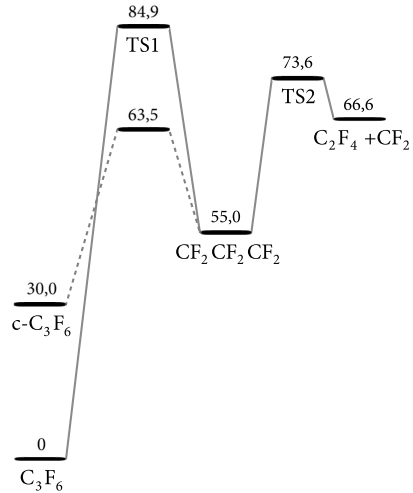


Abb. 5.6: Energiediagramm der Reaktionen (5/4), (5/9) und (6/3) aus Ergebnissen der G4-Berechnungen [78].

Zur Veranschaulichung der Energien der verschiedenen Reaktionen (5/1–5/4) sind diese in Abb. 5.5 grafisch dargestellt. Bei den Reaktionen (5/1–5/3) findet ein einfacher Bindungsbruch (Abs. 5.2.3) mit einfachem Energieprofil statt. Reaktion (5/4) dagegen hat eine Aktivierungsbarriere zu überwinden. Der aus Rechnungen [31] resultierende Reaktionsweg stellt sich in Folge jedoch komplexer dar und ist in Abb. 5.6 im Detail illustriert.

Die Literatur [32, 41] liefert für Reaktion (5/4) einen weiteren möglichen Reaktionsweg von C_3F_6 zu $CF_2 + C_2F_4$ über $c-C_3F_6$ als Übergangszustand. Wie die Untersuchungen zu $c-C_3F_6$ in Abs. 6.2.2 zeigen, gibt es zusätzlich die Möglichkeit eines Reaktionsweges von C_3F_6 zu $CF_2 + C_2F_4$ mit dem Übergangszustand $CF_2CF_2CF_2$ (siehe Abb. 5.6) Bei dem Übergangszustand $CF_2CF_2CF_2$ handelt es sich um ein 1, 3-Biradikal in Form eines „bindungsgestreckten Invertomers“ [38].

Mögliche weitere Energieprofile für die Reaktion werden in [32, 39, 40] vorgeschlagen.

Die vorgenommenen Rechnungen legen allerdings nahe, dass [39] zu dieser Fragestellung genauere Ergebnisse liefert als [40], speziell bezüglich des Übergangszustandes TS1, der signifikant höher liegt als TS2.

5.2.3 MEP-Potentiale

Die Aussage, dass bei den Reaktionen (5/1–5/3) ein einfacher Bindungsbruch vorliegt, benötigt eine genauere Untersuchung der MEP-Potentiale. Hierzu werden die folgenden Morse-Energieprofile für (5/1) und (5/3) ermittelt und in Abb. 5.7 aufgetragen:

Für Reaktion (5/1) mit $D_e = 111 \text{ kcal mol}^{-1}$

$$\beta / \text{\AA}^{-1} = 2,87 \quad (5.5)$$

$$\beta(r) / \text{\AA}^{-1} = 2,32 + 1,59 \cdot (r - 1,33) - 0,95 \cdot (r - 1,33)^2 \quad (5.6)$$

Für Reaktion (5/3) mit $D_e = 114 \text{ kcal mol}^{-1}$

$$\beta / \text{\AA}^{-1} = 1,87 \quad (5.7)$$

$$\beta(r) / \text{\AA}^{-1} = 1,67 + 0,10 \cdot (r - 1,5) - 0,11 \cdot (r - 1,5)^2 \quad (5.8)$$

Die Rechnungen zeigen dabei einen Potentialverlauf ohne Energiebarriere, so dass in Folge von einem einfachen Bindungsbruch für die Reaktionen (5/1) und (5/3) ausgegangen werden kann.

Für Reaktion (5/2) finden sich die Energieprofile für die Bindungen zwischen den zentralen C- und F-Atomen in [80]. Allerdings zeigt sich, dass Reaktion (5/2) energetisch höher liegt als die Reaktionen (5/1) und (5/3) und somit entropisch unwahrscheinlicher ist. Für die hier betrachteten thermischen Dissoziationsexperimente ist diese Reaktion damit sehr wahrscheinlich nur von untergeordneter Bedeutung.

5.2.4 Geschwindigkeitskonstanten

Die theoretische Modellierung der Geschwindigkeitskonstanten $k_{(5/1)} - k_{(5/4)}$ für die Reaktionswege (5/1–5/4) ist aus verschiedenen Gründen schwierig.

- Im vorliegenden Fall handelt es sich um ein Reaktionssystem mit vier Kanälen. Dabei wird der Beitrag der höherenergetischen Reaktionskanäle im Vergleich zu unimolekularen Reaktionen mit einem einzigen Kanal verringert, sobald die Drücke unterhalb des Hochdruck-Grenzfalls liegen [81]. In den vorliegenden Simulationen [31], wird dieser Effekt nicht berücksichtigt und die Reaktionen (5/1–5/4) werden in Folge als Einkanal-Reaktion behandelt.

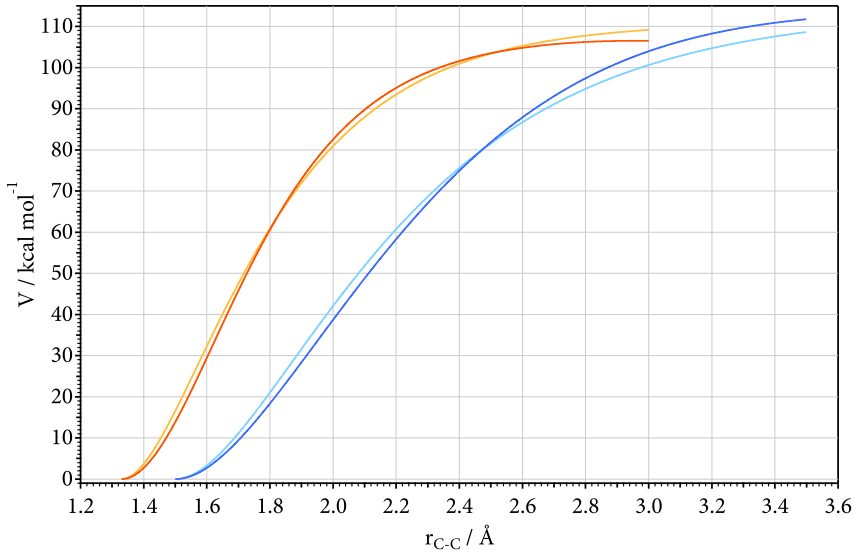


Abb. 5.7: MEP-Energie $V(r)$ für Reaktion (5/1) nach — (5.5) bzw. — (5.6) und für Reaktion (5/3) nach — (5.7) bzw. — (5.8) aus CBS-QB3 Rechnungen [77].

- Unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen liegen die Reaktionen (5/1–5/4) sehr wahrscheinlich im Falloff-Bereich. Dies bedingt die Kenntnis der Hochdruck- (k_∞), Niederdruck- (k_0) und der dazwischenliegenden Falloff-Geschwindigkeitskonstanten.

Die Hochdruckgeschwindigkeitskonstante für Reaktion (5/4) lässt sich mittels der Theorie des Übergangszustandes und den berechneten Daten des aktivierten Komplexes abschätzen zu [31]:

$$k_{(5/4),\infty}(T) \approx 4,1 \cdot 10^{13} \cdot \exp\left(\frac{-86,7 \text{ kcal mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ s}^{-1} \quad (5.9)$$

und erhält damit:

$$\begin{aligned} k_{(5/4),\infty}(2000 \text{ K}) &\approx 14 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1} \\ k_{(5/4),\infty}(1330 \text{ K}) &\approx 23 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

Die erwarteten Falloff-Effekte verkleinern den Wert von k_4 weiter, so dass $k_{(5/4)} < k_{(5/4),\infty}$ wird. Ein Vergleich mit den experimentell ermittelten Werten erlaubt den Schluss, dass $k_{(5/4)}$ zu langsam ist, um unter den untersuchten Reaktionsbedingungen

einen signifikanten Beitrag zu k zu liefern. Abschnitt 4 legt allerdings nahe, dass dieser Reaktionsweg bei niedrigeren Temperaturen und Drücken einen bedeutenderen Beitrag zu k liefert.

Die Rechnungen für die Geschwindigkeitskonstanten $k_{(5/1)} - k_{(5/3)}$ lassen sich auf Grund fehlender Informationen über die Potentialfläche nicht ohne weiteres ausführen. [31] verwendet deshalb nur ein vereinfachtes statistisches adiabatisches Modell für die Reaktionskanäle (SACM/CT) nach [65, 69] mit einem Standardwert für $\alpha/\beta = 0,5$. Man schätzt so für die verschiedenen k_{∞} bei Temperaturen zwischen 1500 – 2000 K die folgenden Werte ab:

$$k_{(5/1),\infty} \approx 13 \cdot 10^{15} \cdot \exp\left(\frac{-97 \text{ kcal mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ s}^{-1} \quad (5.10)$$

$$k_{(5/2),\infty} \approx 14 \cdot 10^{15} \cdot \exp\left(\frac{-119 \text{ kcal mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ s}^{-1} \quad (5.11)$$

$$k_{(5/3),\infty} \approx 3,0 \cdot 10^{15} \cdot \exp\left(\frac{-101 \text{ kcal mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ s}^{-1} \quad (5.12)$$

Dies entspricht einer anteiligen Verzweigung der Reaktionswege von:

$$\begin{array}{ll} k_{(5/1),\infty}(1500 \text{ K}) \approx 0,94 & k_{(5/1),\infty}(2000 \text{ K}) \approx 0,92 \\ k_{(5/2),\infty}(1500 \text{ K}) \approx 0,007 & k_{(5/2),\infty}(2000 \text{ K}) \approx 0,004 \\ k_{(5/3),\infty}(1500 \text{ K}) \approx 0,059 & k_{(5/3),\infty}(2000 \text{ K}) \approx 0,077 \end{array} \quad (5.13)$$

Die Ergebnisse der Rechnungen erlauben den Schluss, dass Reaktion (5/2) und damit $k_{(5/2)}$, aus energetischen und entropischen Gründen, nur eine untergeordnete Rolle spielt. Zusammen mit der bereits getätigten Feststellung über die Bedeutung von Reaktion (5/4) werden sich die weiteren Betrachtungen auf die Reaktionen (5/1) und (5/3) konzentrieren.

Ein erster Vergleich der modellierten $k_{(5/1),\infty}$ und $k_{(5/3),\infty}$ mit den gemessenen Ergebnissen von k aus Gleichung (5.4) zeigt zumindest für 1400 K eine gute Übereinstimmung. Für Temperaturen um 2000 K zeigt sich eine Abweichung zu kleineren Werten mit einem Faktor von bis zu 3, 5. Unberücksichtigt sind zu diesem Zeitpunkt noch etwaige Falloff-Effekte.

In der Literatur [48–50] finden sich aufwendige Modellierungen von Experimenten zu den vorliegenden Reaktionen (5/1) und (5/3) und liefern die folgenden Werte für

k_x :

$$k_{(5/1)} = 10^{13,0} \cdot \exp\left(\frac{-78,4 \text{ kcal mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ s}^{-1} \quad (5.14)$$

$$k_{(5/3)} = 10^{16,7} \cdot \exp\left(\frac{-104,9 \text{ kcal mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ s}^{-1} \quad (5.15)$$

Zunächst zeigen die Summen von $k_{(5/1)} + k_{(5/3)}$ aus (5.14) und (5.15) eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen k :

$$(k_{(5/1)} + k_{(5/3)})(1330 \text{ K}) = 1,6 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (5.16)$$

$$(k_{(5/1)} + k_{(5/3)})(2000 \text{ K}) = 2,0 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} \quad (5.17)$$

Speziell die Stoßwellenexperimente aus [49] sind, bezogen auf die Messungen in dieser Arbeit, hinsichtlich Druck und Temperatur bei vergleichbaren Bedingungen durchgeführt worden. Entsprechend sollten sich die dort erzielten Ergebnisse gut mit den aktuellen Messergebnissen vergleichen lassen. Allerdings erscheint der präexponentielle Faktor auffallend klein und die Differenz zwischen der Aktivierungsenergie von $k_{(5/1)}$ und dem Bindungsenergieanstieg ungewöhnlich groß. In Folge ist zumindest bezüglich der in [49] vorgeschlagenen Verzweigungsverhältnisse $k_{(5/1)}/k$ und $k_{(5/3)}/k$ Vorsicht geboten. Die Aussagen bezüglich der Größenordnungen von $k_{(5/1)}$ und $k_{(5/3)}$ sollten aber ihre Relevanz behalten.

5.2.4.1 Berücksichtigung von Falloff-Effekten für k

Wie bereits erwähnt, besteht zwischen den experimentellen Ergebnissen aus Gleichung (5.4) und den Modellierungen ein signifikanter Unterschied bei der Aktivierungsenergie E_a :

$$E_{a,(5.4),\infty} = 81,3 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$E_{a,(5/1),\infty, [31]} = 97 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$E_{a,(5/3),\infty, [31]} = 101 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Der mögliche Erklärungsansatz, dass es sich hierbei um bisher nicht berücksichtigte Falloff-Effekte handelt, wurde bereits angedeutet. Dies würde erklären, warum die Abweichungen zwischen Experiment und Modell besonders für hohe Temperaturen und $k_{(5/1)} < k_{(5/1),\infty}$ bzw. $k_{(5/3)} < k_{(5/3),\infty}$ zu beobachten sind.

Zur besseren Einordnung wird deshalb auf vollständig modellierte Falloff-Kurven [31] zurückgegriffen, die entsprechend [65, 69, 71, 73, 74, 82] entstanden sind. Das Modell

liefert die Einkanal-Niederdruck-Geschwindigkeitskonstanten $k_{(5/1),0}$ und $k_{(5/3),0}$ für den Temperaturbereich von 1500 – 2000 K:

$$\begin{aligned} k_{(5/1),0} &= [\text{Ar}] 3,8 \cdot 10^{25} \cdot \left(\frac{T}{1500 \text{ K}}\right)^{-16,7} \cdot \exp\left(\frac{-104 \text{ kcal mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ s}^{-1} \\ &= [\text{Ar}] 3,8 \cdot 10^{25} \cdot \left(\frac{T}{1500 \text{ K}}\right)^{-16,7} \cdot \exp\left(\frac{-52370 \text{ K}}{T}\right) \text{ s}^{-1} \end{aligned} \quad (5.18)$$

$$\begin{aligned} k_{(5/3),0} &= [\text{Ar}] 1,8 \cdot 10^{26} \cdot \left(\frac{T}{1500 \text{ K}}\right)^{-17,5} \cdot \exp\left(\frac{-110 \text{ kcal mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ s}^{-1} \\ &= [\text{Ar}] 1,8 \cdot 10^{26} \cdot \left(\frac{T}{1500 \text{ K}}\right)^{-17,5} \cdot \exp\left(\frac{-55291 \text{ K}}{T}\right) \text{ s}^{-1} \end{aligned} \quad (5.19)$$

Die Abschätzung der Verbreiterungsfaktoren F_{cent} nach den Referenzen [73, 74] ergibt:

$$F_{\text{cent},(5/1)} \approx 0,0025 \quad (5.20)$$

$$F_{\text{cent},(5/3)} \approx 0,0024 \quad (5.21)$$

Für derart kleine Verbreiterungsfaktoren bietet sich das Vorgehen nach Referenz [82] an. Mit $k/k_{\infty} = (x/1+x) F(x)$ erhält man:

$$F(x) \approx \frac{1+x}{(1+x^n)^{1/n}} \quad (5.22)$$

$$x = k_0/k_{\infty}$$

$$n = \frac{\ln(2)}{\ln\left(\frac{2}{F_{\text{cent}}}\right)} \cdot (0,8 + 0,2x^q)$$

$$q = \frac{F_{\text{cent}} - 1}{\ln\left(\frac{F_{\text{cent}}}{10}\right)}$$

Einsetzen von k_0 aus (5.18) und (5.19) bzw. k_{∞} aus (5.10) und (5.12) für eine durchschnittliche Trägergaskonzentration von $[\text{Ar}] \approx 8 \cdot 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$ in Gleichung (5.22) liefert nun die folgenden Werte für k/k_{∞} :

$$\frac{k}{k_{\infty}}(1500 \text{ K}) = 0,82 \quad (5.23)$$

$$\frac{k}{k_{\infty}}(2000 \text{ K}) = 0,33 \quad (5.24)$$

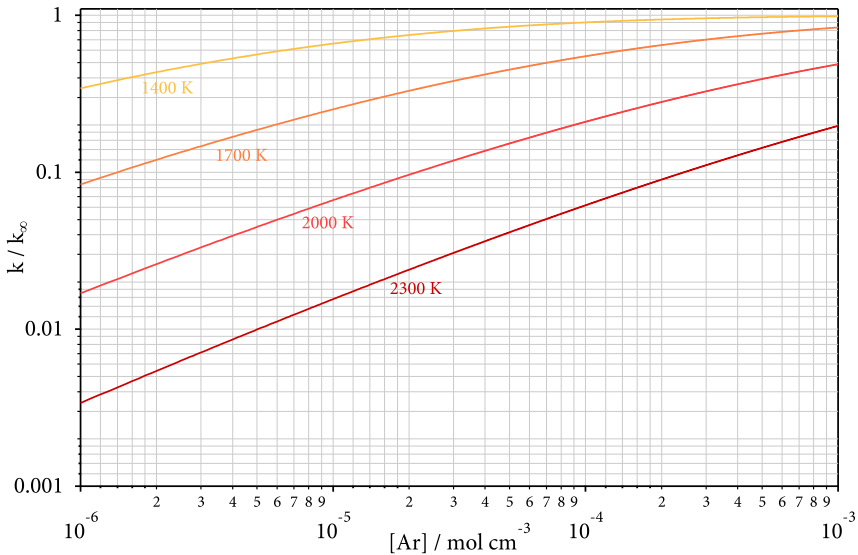


Abb. 5.8: Modellierte Falloff-Kurven bei den Temperaturen $T / K = 1400, 1700, 2000, 2300$ für die Dissoziation von C_3F_6 (Gl. (5.22) mit k_∞ aus Gl. (5.25), $k_{(5/1),0}$ aus Gl. (5.18) und $F_{cent} = 0,025$).

Die so bestimmten Werte für k/k_∞ erlauben eine Korrektur von k aus Gleichung (5.4) für Falloff-Effekte und führen zu:

$$k_\infty = 2 \cdot 10^{17} \cdot \exp\left(\frac{-104 \text{ kcal mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ s}^{-1} \quad (5.25)$$

Zu Veranschaulichung zeigt Abb. 5.8 eine Auftragung der modellierten $k_{(5/1)}([Ar], T)$ für Werte von $[Ar]$ zwischen 10^{-6} und $10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$ über einen Temperaturbereich von 1400 – 2300 K. Insbesondere die Abnahme von $k_{(5/1)}$ bei sinkender Konzentration von $[Ar]$ ist für höhere Temperaturen deutlicher zu beobachten, als für niedrige. Für Temperaturen um 1400 K sind die Falloff-Effekte im hier betrachteten Fall so gut wie zu vernachlässigen.

Ein erneuter Vergleich der modellierten Werte mit den nun bezüglich des Falloffs korrigierten Messwerten zeigt eine gute Übereinstimmung für $k_\infty = k_{(5/1),\infty} + k_{(5/3),\infty}$ im Bereich von 1900 – 2200 K. Zur besseren Veranschaulichung sind in Abb. 5.9 die modellierten Geschwindigkeitskonstanten k für Werte von $[Ar]$ zwischen $3 \cdot 10^{-6}$ und $7 \cdot 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$ neben den Messwerten eingetragen.

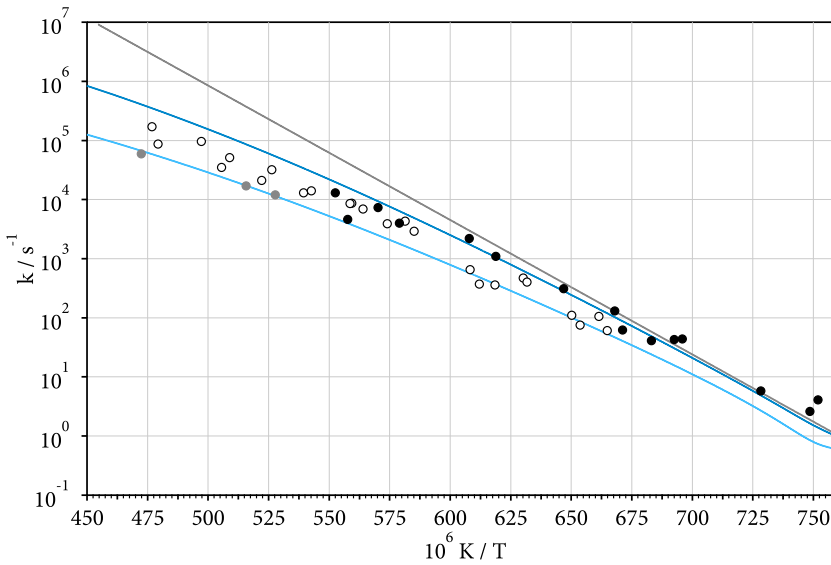


Abb. 5.9: Geschwindigkeitskonstanten k der Dissoziation von C_3F_6 . Mit den modellierten k — k_∞ nach Gl. (5.25), — $k([Ar] = 7 \cdot 10^{-5} \text{ molcm}^{-3})$, — $k([Ar] = 3 \cdot 10^{-6} \text{ molcm}^{-3})$ und den experimentellen Werten aus Abb. 5.4.

Für $k_{(5/1)}$ und $k_{(5/3)}$ ergibt sich zu diesem Zeitpunkt der Untersuchungen das folgende Bild: $k_{(5/1),\infty} \approx 2/3 k_\infty$ aus Gleichung (5.25) stimmt in zufriedenstellender Weise mit dem Wert des modellierten $k_{(5/1),\infty}$ überein. Dagegen zeigt sich für $k_{(5/3),\infty} \approx 1/3 k_\infty$ aus Gl. (5.25) im Vergleich zum Modell eine deutliche Abweichung hin zu kleineren Werten.

Es ist allerdings zu berücksichtigen, dass für die Modellierung nur der Standardwert für das Verhältnis aus Anisotropieparameter α und Morseparameter β von $\alpha/\beta = 0,5$ angenommen werden kann, was gegebenenfalls einer weiteren Anpassung auf Basis der experimentellen Daten bedarf.

Auf Basis der gesammelten Daten ist auch die Abschätzung möglich, unterhalb welcher Temperatur Reaktion (5/4) über die Bindungsbruch-Prozesse (5/1) und (5/3) dominieren könnte:

$T > 1100 \text{ K}$ Reaktion (5/1) und (5/3) dominieren über Reaktion (5/4).

$T < 1100 \text{ K}$ Reaktion (5/4) dominiert über die Reaktionen (5/1) und (5/3). Für $k < 4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ könnte Reaktion (5/4) über den TS2 bzw. durch die Bildung von

c-C₃F₆ mit anschließender schneller Dissoziation (siehe Abs. 6), zu der Bildung von C₂F₄ + CF₂ führen.

5.3 Reaktionswege

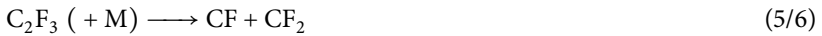
5.3.1 Ausbeuten

Wie bereits erwähnt, wird für eine abnehmende Reaktandenkonzentration von C₃F₆ eine Abnahme der CF₂-Ausbeute von ungefähr 3 zu einem Wert von 2 beobachtet. Der vorgeschlagene Erklärungsansatz für diese Beobachtung ist die Annahme eines Wechsels des beteiligten Reaktionsmechanismus:

Gruppe 1

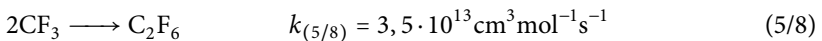


Gruppe 2



Dabei wären für die Dissoziationsreaktionen bei hohen Konzentrationen sowohl die Reaktionen aus Gruppe 1, als auch die aus Gruppe 2 beteiligt. Für die Dissoziation bei niedrigeren Konzentrationen würden nur die Reaktionen aus Gruppe 1 eine signifikante Rolle spielen. Diese Annahme soll nun überprüft werden.

Hierzu sei angenommen, dass die Geschwindigkeitskonstante $k_{(5/6)}$ in einer vergleichbaren Größenordnung liegt, wie die annähernd isoenergetische Dissoziationsreaktion (4/1). Beide Reaktionen wären in Folge schneller als $k_{(5/1)}$. Vergleichbare Ergebnisse liefert auch die folgende Reaktion aus [83]:



Zusammen mit den vorgenommenen SACM/CT Rechnungen für $\alpha/\beta = 0,5$ kann die Größenordnung für Reaktion (5/7) abgeschätzt werden:

$$k_{(5/7)} \approx 10^{12} - 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (5.26)$$

Ist die Charakterisierung zutreffend, bedeutet dies, dass Reaktion (5/7) für Konzentrationen mit weniger als 100 ppm zu langsam wird, um einen signifikanten Anteil CF_2 im hier zur Verfügung stehenden Beobachtungszeitraum ($< 1,5$ ms) zu liefern. Legt man die in Abs. 5.2.4 ermittelten Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten $k_{(5/1)}$ und $k_{(5/3)}$ zu Grunde, so entspricht das Verhältnis dem beobachteten Rückgang der Ausbeute von 3 auf 2 bei sinkender Reaktandenkonzentration.

Allerdings liegen die gemessenen Reaktandenkonzentrationen leicht unter den Ausbeuten von 3 bzw. 2. Mögliche Erklärungsansätze wären zum einen ein Fehler im verwendeten $\epsilon(T, 248 \text{ nm})$ – die Unsicherheit für den Wert von ϵ liegt bei geschätzten 10%. Zum anderen könnte Reaktion (5/2), entgegen der ursprünglichen Annahme, zumindest eine kleine Rolle im beobachteten Mechanismus spielen.

5.3.2 C_3F_6 -Bildung

Im Rahmen der vorgenommenen Überlegungen, ist die Bildung von C_3F_6 aus CF_2 und C_2F_4 , nicht im Detail berücksichtigt. Als zu untersuchende Reaktionswege kommen zum einen die Rückreaktionen aus (5/4) in Frage, zum anderen die Rückreaktionen (5/1) und (5/5). Beide Reaktionswege lassen sich unter der folgenden Reaktion zusammenfassen:



Neben der Bildung von C_3F_6 nach (5/9) muss außerdem die mögliche Bildung von $c\text{-C}_3\text{F}_6$ berücksichtigt werden:



Die Gleichgewichtskonstante $K_{c,(5/4)} = [\text{CF}_2][\text{C}_2\text{F}_4]/[\text{C}_3\text{F}_6]$ aus [21] erlaubt zusammen mit dem modellierten $k_{(5/4),\infty}$ die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante für die Rückreaktion von (5/4). Es gilt dabei das folgende Verhältnis für $k_{(5/9),a}$:

$$k_{(5/9),a} = \frac{k_{(5/4),\infty}}{K_{c,(5/4)}} \quad (5.27)$$

Mit den Werten für $K_{c,(5/4)}$ und $k_{(5/4),\infty}$

$$K_{c,(5/4)} = 1,93 \cdot 10^2 \cdot \exp\left(\frac{-61,6 \text{ kcal mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ mol cm}^{-3} \quad (5.28)$$

$$k_{(5/4),\infty} = 4,1 \cdot 10^{13} \cdot \exp\left(\frac{-86,7 \text{ kcal mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ s}^{-1} \quad (5.29)$$

erhält man so für $k_{(5/9),a}$:

$$k_{(5/9),a} \approx 2,1 \cdot 10^{11} \cdot \exp\left(\frac{-25,1 \text{ kcal mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (5.30)$$

Analog gilt für die Rückreaktion von (5/5) mit der Rückreaktion von (5/1) als nachfolgendem Reaktionsschritt der folgende Zusammenhang für die Geschwindigkeitskonstante $k_{(5/9),b}$:

$$k_{(5/9),b} = \frac{k_{(5/1),\infty}}{K_{c,(5/4)}} \quad (5.31)$$

Mit den Werten für $K_{c,(5/4)}$ und dem gemessenen $k_{(5/1),\infty}$

$$\begin{aligned} k_{(5/1),\infty} &= 1,3 \cdot 10^{17} \cdot \exp\left(\frac{-104 \text{ kcal mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ s}^{-1} \\ &= 1,3 \cdot 10^{17} \cdot \exp\left(\frac{-52370 \text{ K}}{T}\right) \text{ s}^{-1} \end{aligned} \quad (5.32)$$

erhält man so für $k_{(5/9),b}$:

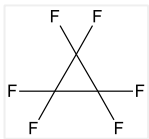
$$k_{(5/9),b} \approx 6,9 \cdot 10^{14} \cdot \exp\left(\frac{-42,4 \text{ kcal mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (5.33)$$

Die Ergebnisse für $k_{(5/9),a}$ und $k_{(5/9),b}$ sind dabei noch nicht bezüglich der auftretenden Falloff-Effekte für hohe Temperaturen korrigiert. Für die folgenden Überlegungen spielt dies jedoch keine Rolle. Analog zu den Reaktionswegen für die Dissoziation sollte $k_{(5/9),a}$ bei Temperaturen unter 1100 K kleiner sein als $k_{(5/9),b}$. Andererseits ist $k_{(5/9)} = k_{(5/9),a} + k_{(5/9),b}$ immer deutlich kleiner als $k_{(6/3)}$ (siehe Abschnitt 6). Allerdings besteht die Möglichkeit, dass nach Bildung von $c\text{-C}_3\text{F}_6$ durch Reaktion (6/3) dieses sofort dissoziiert und in Folge Reaktion (5/9) mit der Bildung von C₃F₆ aus CF₂ + C₂F₄ stattfindet.

Abschätzungen aus der Literatur [37, 46] bei 1500 K stimmen hierbei gut mit den Ergebnissen für $k_{(5/9),b}$ überein. Dagegen liegen die Abschätzungen bezüglich $k_{(5/9)}$ aus [47] bei 1000 K für die Werte von $k_{(5/9),a}$ um einen Faktor 20 höher, als die hier präsentierten Ergebnisse. In Referenz [32] wurde bereits auf eine Inkonsistenz der Werte für $k_{(5/9)}$ in der obigen Literaturquelle hingewiesen, die hier nun bestätigt werden kann.

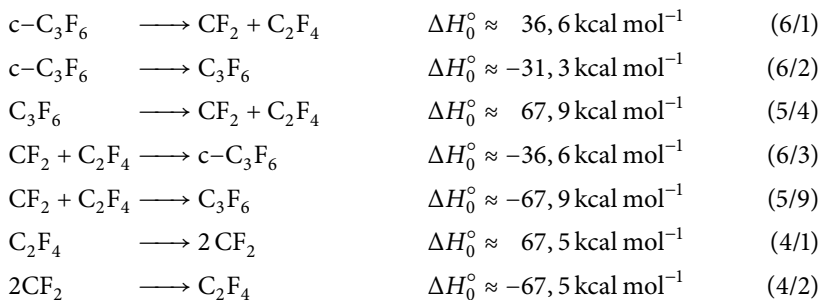
Kapitel 6

Hexafluorcyclopropan ($c\text{-C}_3\text{F}_6$)



Als logische Fortsetzung der Untersuchungen, die im vorangegangenen Kapitel beschrieben werden, wird nun die die Bildung von CF_2 in der Dissoziation von $c\text{-C}_3\text{F}_6$ gemessen und ausgewertet. Die Reaktandenkonzentration in Ar wird wieder über einen weiten Bereich von 70 bis 4000 ppm variiert. Der Temperaturbereich erstreckt sich von 620 – 1030 K. Die zugehörigen Ar-Konzentrationen werden in einem Bereich von $3 \cdot 10^{-5}$ – $7 \cdot 10^{-5}$ mol cm^{-3} variiert.

Für eine bessere Übersicht folgt eine Zusammenfassung möglicher beteiligter Reaktionen:



6.1 Messwerte

Im Vergleich mit den bisher beschriebenen Reaktionen finden die Messungen für $c\text{-C}_3\text{F}_6$ bei deutlich niedrigeren Temperaturen statt. Damit einher geht eine langsamere Ausbreitungsgeschwindigkeit der Stoßwellenfront. Die Abbildungen 6.1–6.3 zeigen beispielhaft Absorptionsprofile für verschiedene Messbedingungen.

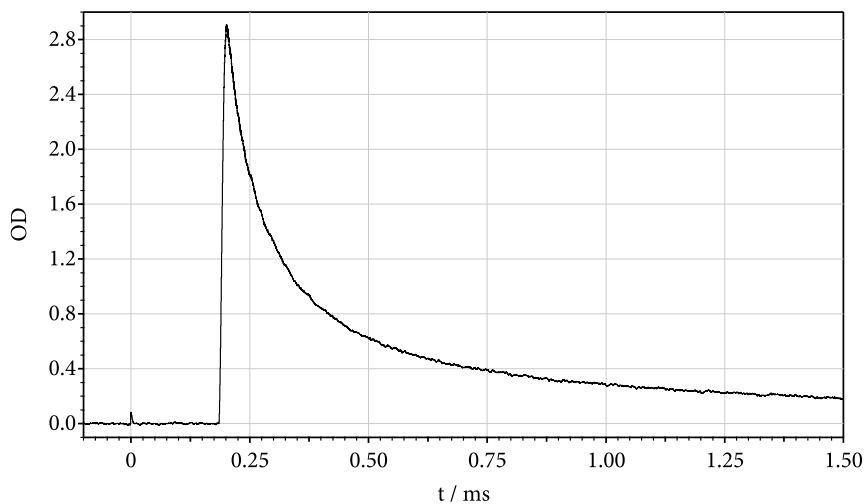


Abb. 6.1: Bildung von CF_2 durch thermische Dissoziation von $c\text{-C}_3\text{F}_6$ in der reflektierten Stoßwelle. Die Schlierenspitzen kennzeichnen die einlaufende bzw. reflektierte Stoßwelle ($[\text{C}_3\text{F}_6]_0/[\text{Ar}] = 2000\text{ ppm}$, $[\text{Ar}] = 5,7 \cdot 10^{-5}\text{ mol cm}^{-3}$, $T = 1022\text{ K}$)

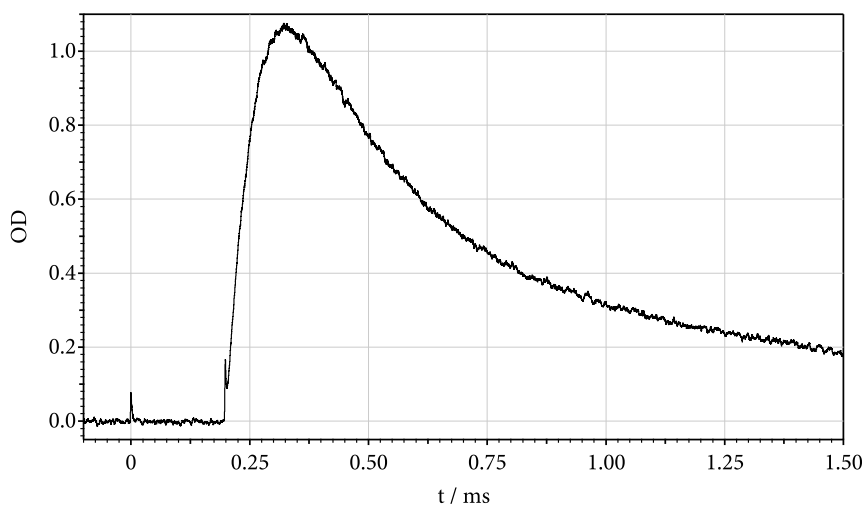


Abb. 6.2: Bildung von CF_2 durch thermische Dissoziation von $c\text{-C}_3\text{F}_6$ in der reflektierten Stoßwelle. Die Schlierenspitzen kennzeichnen die einlaufende bzw. reflektierte Stoßwelle ($[\text{C}_3\text{F}_6]_0/[\text{Ar}] = 2000\text{ ppm}$, $[\text{Ar}] = 6,8 \cdot 10^{-5}\text{ mol cm}^{-3}$, $T = 858\text{ K}$)

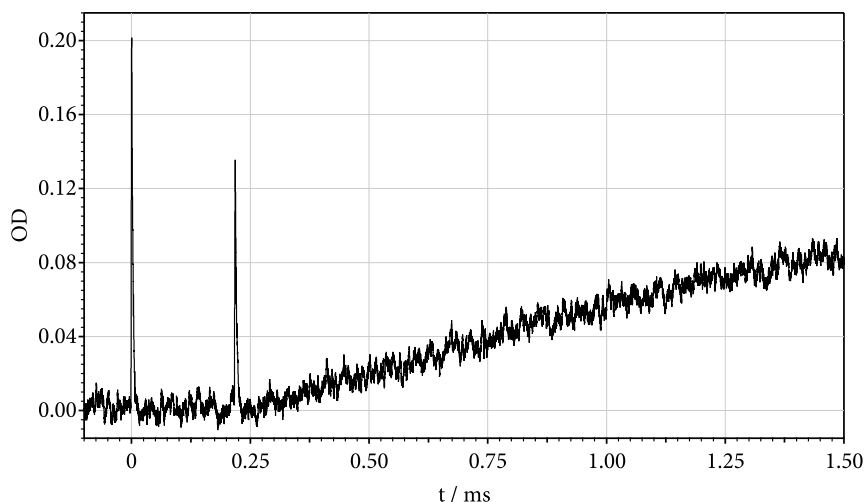


Abb. 6.3: Bildung von CF_2 durch thermische Dissoziation von $c\text{-C}_3\text{F}_6$ in der reflektierten Stoßwelle. Die Schlierenspitzen kennzeichnen die einlaufende bzw. reflektierte Stoßwelle. ($[\text{C}_3\text{F}_6]_0/[\text{Ar}] = 2000 \text{ ppm}$, $[\text{Ar}] = 5,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$, $T = 680 \text{ K}$)

6.1.1 Ausbeute

Für alle Untersuchungsbedingungen zeigt sich, dass für jedes zerfallende $c\text{-C}_3\text{F}_6$ ein CF_2 -Molekül gebildet wird. Die Bestimmung der Ausbeute wird dabei ausgehend von der ursprünglichen Reaktandenkonzentration und der gemessenen CF_2 -Ausbeute vorgenommen, wobei der Absorptionskoeffizient ϵ von Gleichung (3.5) verwendet wird.

6.1.2 Reaktionswege

Ein Blick auf die beiden Abbildungen 6.1 (2000 ppm, 1023 K) und 6.2 (2000 ppm, 858 K) zeigt die Dominanz jeweils einer Dissoziations- und einer Rekombinationsreaktion. Es ist nun die Frage zu klären, welche Reaktionen für die beobachtete CF_2 -Bildung und den anschließenden Abbau signifikant sind.

Dissoziation Für die Bildung von CF_2 kommt nur Reaktion (6/1) in Frage. Eine anschließende Sekundärreaktion nach (4/1) kann auf Grund des untersuchten Temperaturbereiches ausgeschlossen werden.

Rekombination Mögliche Reaktion für die Rekombination sind (6/3), (5/9) und (4/2). Bezüglich der Reaktionen (6/3) und (5/9) ergeben die Literaturwerte aus [13, 41, 42, 44, 45] und die Ergebnisse aus Abs. 5, dass die Geschwindigkeitskonstanten für eine Beteiligung an den hier gemessenen Absorptionsprofilen viel zu klein wären, um eine Rolle zu spielen. Dies lässt als einzig relevante Reaktion die Rekombination via (4/2) übrig. Dafür spricht auch die beobachtete Ausbeute von 1 CF_2 .

6.1.3 Temperaturabhängigkeit

Für die Reaktion bei hohen Temperaturen beobachtet man eine deutliche Trennung von CF_2 -Bildung und Verbrauch, die für mittlere Temperaturen weniger scharf auszumachen ist. Für Messungen bei niedrigen Temperaturen (Abb.6.3, 2000 ppm, 680 K) verläuft die CF_2 -Bildung so langsam, dass der vollständige Reaktionsverlauf im Rahmen des Zeitfensters von 1 ms, nicht mehr zu beobachten ist.

Die Unterschiede im Absorptionsprofil ergeben sich zum einen aus den unterschiedlichen Temperaturkoeffizienten von Reaktion (6/1) und (4/2). Dies zeigt sich deutlich am Beispiel von Abb. 6.1, wo Reaktion (6/1) auf Grund der höheren Temperatur deutlich schneller verläuft als Reaktion (4/2). Zum anderen ist Reaktion (6/1) ein Prozess 1. Ordnung (2.21) und damit unabhängig von der Reaktandenkonzentration. Dagegen handelt es sich bei Reaktion (4/2) um einen Prozess 2. Ordnung (2.22), bei dem die Geschwindigkeit von der absoluten CF_2 -Konzentration abhängt.

Die niedrigsten untersuchten Temperaturen (um 620 K) liefern damit fast den Anschluss an den in [42] untersuchten Temperaturbereich (526 – 549 K). Einen exemplarischen Überblick über die gewonnenen Messwerte unter den unterschiedlichen Bedingungen liefert Tabelle A.10 im Anhang.

6.1.4 Geschwindigkeitskonstanten

$k_{(6/1)}$ Abbildung 6.4 zeigt eine Arrheniusauftragung der aus den experimentellen Daten gewonnenen Geschwindigkeitskonstanten $k_{(6/1)}$ (siehe auch Tab. A.10). Für die ermittelten $k_{(6/1)}$ kann im Gegensatz zu den Messungen für C_3F_6 aus Abs. 5 keine Abhängigkeit von der Probenkonzentration $[c\text{-C}_3\text{F}_6]_{t=0}/[\text{Ar}]$ festgestellt werden. Zusätzlich aufgetragen sind die Messwerte aus Referenz [42] (gemessen bei einem Trägergasdruck von 27–213 mbar).

Die im Folgenden (Abs. 6.2) dargestellten Modelle werden zeigen, dass sich für die gemessenen $k_{(6/1)}$ eine temperaturabhängige Abweichung vom Hochdruckgrenzfall ergibt. Es sei weiterhin vorweggenommen, dass die Messungen aus [42] ebenfalls

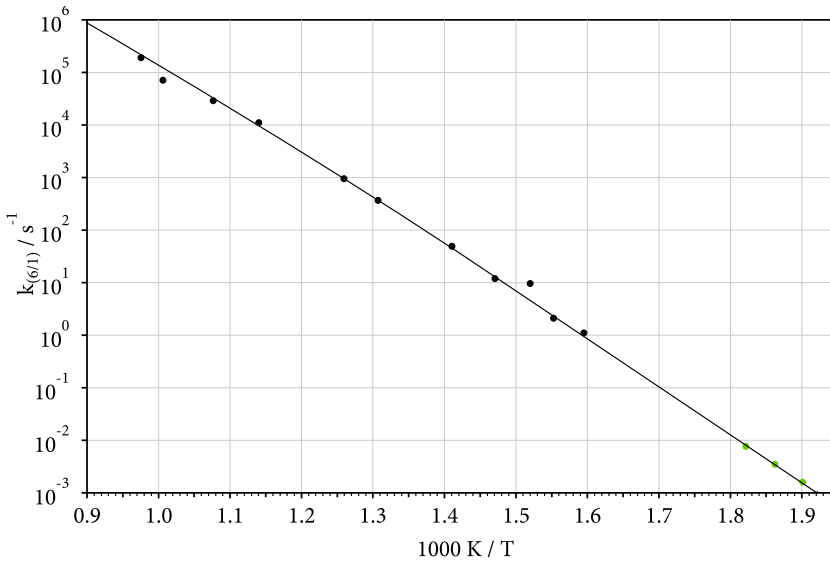


Abb. 6.4: Geschwindigkeitskonstanten $k_{(6/1)}$ der thermischen Dissoziation von $c\text{-C}_3\text{F}_6$. (● $k_{(6/1)}([\text{Ar}] = (3 - 6) \cdot 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3})$ aus den vorliegenden Messungen, ● Messungen aus Ref. [42])

nicht für den Hochdruckgrenzfall ermittelt wurden. Es ergeben sich Abweichungen von $k_{(6/1)}/k_{(6/1),\infty} \approx 0,6$ für 27 mbar und $k_{(6/1)}/k_{(6/1),\infty} \approx 0,85$ für 213 mbar.

$k_{(4/2)}$ Tabelle A.11 präsentiert eine Übersicht der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für die Rekombinationsreaktion (4/2). Für $k_{(4/2)}$ wird im Gegensatz zu $k_{(6/1)}$ keine Temperaturabhängigkeit beobachtet. Eine mögliche Abhängigkeit von der $[\text{Ar}]$ -Konzentration, lässt sich aufgrund des begrenzten zugänglichen Bereiches für diesen Parameter nicht direkt beobachten.

6.2 Analyse mit Hilfe quantenchemischer Modellierungen

Wie schon bei den vorangegangenen Analysen ist eine vollständige Bewertung der Messergebnisse ohne weitere Informationen nicht zufriedenstellend möglich. Ein Rückgriff auf die in enger Kooperation entstandenen theoretischen Arbeiten [43] von C. Cobos ermöglicht ein breiteres Verständnis der beobachteten Effekte.

6.2.1 Modellierungsmethoden

Eingesetzt werden die quantenchemischen Methoden aus [77], die G4 Methode aus [78] und eine vereinfachte Version der G4MP2 Methode aus [79]. Für alle Berechnungen wurde die Software Gaussian09 [66] eingesetzt. Details über die quantenchemische Modellierung und eine Diskussion über die zu erwartende Zuverlässigkeit der Strukturen der Übergangszustände und $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$ finden sich in den Anhängen von [31, 43].

6.2.2 Dissoziationswege

Für eine genaue Analyse von Reaktion (6/1) wird auf Rechnungen des Potentialverlaufs entlang des MEP zurückgegriffen. Abbildung 6.5 veranschaulicht die Ergebnisse der G4 Rechnungen. In Tabelle A.8 findet sich ein Vergleich der mit verschiedenen Verfahren ermittelten Werte. Die aufgetragenen Werte entsprechen dabei den bereits aus Abbildung 5.6 bekannten und in [32] diskutierten Daten. Details zu den Vibrationsfrequenzen und Rotationskonstanten aus B3LYP/6-31G(2df,p)-Rechnungen finden sich im Anhang von [43].

Für die Energiebarriere des ersten Übergangszustandes (TS1) der Isomerisierung von $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$ zu $c\text{-C}_3\text{F}_6$ ergeben die Rechnungen den folgenden Wert:

$$E_{\text{TS1}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2 \rightarrow c\text{-C}_3\text{F}_6)} = 8,5 \text{ kcal mol}^{-1} \quad (6.1)$$

Dieser Wert ist deutlich kleiner, als der in Abs. 5 ermittelte Wert ($29,9 \text{ kcal mol}^{-1}$) für die Isomerisierung von $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$ zu C_3F_6 . Dies bevorzugt Reaktion (6/3) gegenüber Reaktion (5/9).

Das Energieprofil aus Abbildung 6.2.2 legt allerdings nahe, dass Reaktion (6/1) wesentlich durch das Überwinden des zweiten Übergangszustandes (TS2) gesteuert wird. Die Energiebarriere für die Bildung von $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$ aus $\text{CF}_2 + \text{C}_2\text{F}_4$ über den TS2 wurde wie folgt bestimmt:

$$E_{\text{TS2}(\text{CF}_2+\text{C}_2\text{F}_4 \rightarrow \text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)} = 7,0 \text{ kcal mol}^{-1} \quad (6.2)$$

Das Ergebnis aus (6.2) stimmt damit gut mit den experimentell ermittelten Werten für die Reaktion von CF_2 mit C_2F_4 überein (siehe Abs. 3).

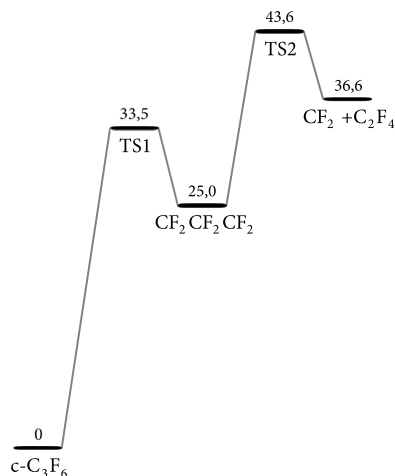


Abb. 6.5: Energiediagramm des niederenergetischen Reaktionspfades der Dissoziation von $c\text{-C}_3\text{F}_6$, aus den Ergebnissen der G4-Kalkulationen in Abs. 6.2.2.

6.2.3 Temperatur- und Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten

6.2.3.1 Reaktion $2\text{CF}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{F}_4$ (4/2)

Für die Temperatur- und Druckabhängigkeit von Reaktion (4/2) kann auf die bekannten Modellierungen aus Abs. 5.2.4.1 zurückgegriffen werden. Mit dem bereits erwähnten Ausdruck für den Verbreiterungsfaktor (5.22) lässt sich mit den Parametern für $k_{(4/2),0}$ und $k_{(4/2),\infty}$ aus Tabelle A.1 die Falloff-Kurve für den untersuchten Bereich von 1200 – 1600 K konstruieren. Für F_{cent} gilt dabei:

$$F_{\text{cent}} = 0,91 \cdot \exp\left(\frac{-T}{250\text{ K}}\right) + 0,09 \cdot \exp\left(\frac{-T}{12500\text{ K}}\right) + \exp\left(\frac{-7400\text{ K}}{T}\right) \quad (6.3)$$

In Abbildung 6.6 sind die Ergebnisse von $k_{(4/2)}(T)$ für konstante Trägergaskonzentrationen zusammengefasst. Die Darstellung zeigt, warum für die in diesem Abschnitt vorgestellten Experimentaldaten (\bullet) keine größere Temperaturabhängigkeit festgestellt werden kann. Obwohl die begrenzende Hochdruckgeschwindigkeitskonstante $k_{(4/2),\infty}$ mit steigender Temperatur signifikant größer wird, ist für $k_{(4/2)}$ bei konstanter $[\text{Ar}]$ -Konzentration kein vergleichbarer Anstieg zu beobachten.

Für die Auftragung verwendet werden Daten aus den Messungen bei niedrigen Temperaturen von $k_{(4/2)}$. Außerdem die mit (4.7) angepassten Daten der Dissoziations-

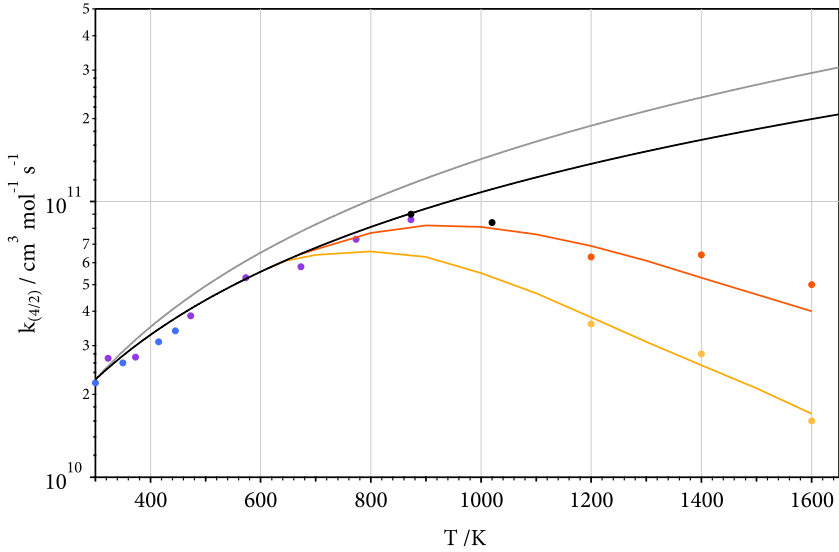


Abb. 6.6: Geschwindigkeitskonstante $k_{(4/2)}$ der Dimerisierung von $2\text{CF}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{F}_4$. (— $k_{(4/2),\infty}$ nach der Modellierung aus [60], — $k_{(4/2),\infty}$ mit Modifizierung nach (6.4), — $k_{(4/2)}([\text{Ar}] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3})$ nach der Modellierung aus Abs. 6.2.3.1, — $k_{(4/2)}([\text{Ar}] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3})$ nach der Modellierung aus [60]), ● und ● mit den Dissoziationsexperimenten aus Abs. 4, ● $k_{(4/2)}([\text{Ar}] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3})$ aus den Messergebnissen dieser Arbeit, ● mit Messergebnissen aus [11] bei $\text{Ar} = 1 \text{ bar}$, ● mit Messergebnissen aus [13] bei $\text{N}_2 = 68 \text{ mbar}$)

Experimente aus Abschnitt 4. Obwohl die modellierten Ergebnisse für $k_{(4/2),\infty}$ aus (4.16) bereits eine gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Daten gezeigt haben, ergeben nun mögliche empirischen Anpassungen einen leicht veränderten Wert für $k_{(4/2),\infty}$:

$$k_{(4/2),\infty} = 2,26 \cdot 10^{10} \cdot \left(\frac{T}{300 \text{ K}} \right)^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (6.4)$$

Um die sich bereits in Abbildung 6.6 abzeichnende Druckabhängigkeit von $k_{(4/2)}$ für höhere Temperaturen zu verdeutlichen, sei auf Abbildung 6.7 verwiesen. Hier ist $k_{(4/2)}(p)$ für konstante Temperaturen zusammen mit einer Auswahl von Messwerten aufgetragen. Die in [11] festgestellte Druckabhängigkeit bei 873 K kann auch im Rahmen dieser Untersuchungen nicht bestätigt werden.

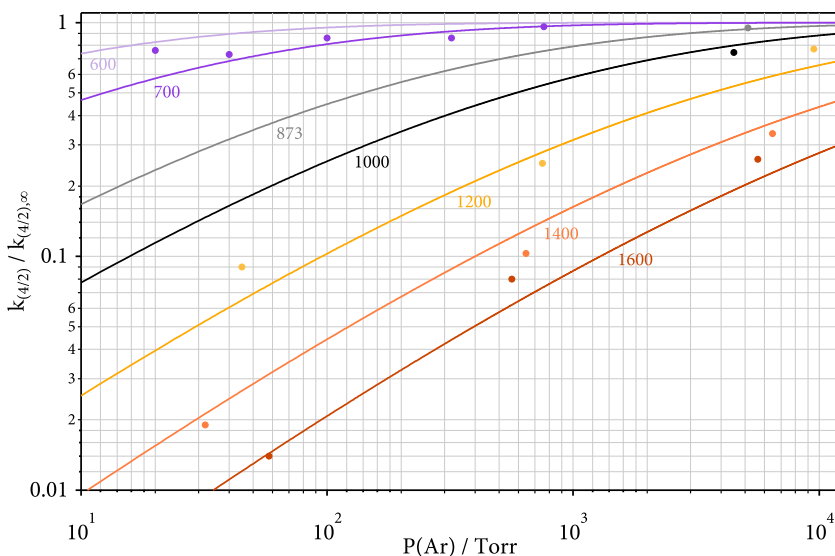


Abb. 6.7: Falloff-Kurven $k_{(4/2)}/k_{(4/2),\infty}$ der Dimerisierung von CF_2 in Ar bei unterschiedlichen Temperaturen. (Modellierte Kurven bei — 600 K, — 700 K, — 873 K, — 1000 K, — 1200 K, — 1400 K, — 1600 K, • Messwerte aus [11] bei 873 K), • Messungen dieser Arbeit bei 1000 K, • $k_{(4/2)}/k_{(4/2),\infty}$ aus [60] bei 1200 K, • $k_{(4/2)}/k_{(4/2),\infty}$ aus [60] bei 1400 K, • $k_{(4/2)}/k_{(4/2),\infty}$ aus [60] bei 1600 K, jeweils mit modifiziertem $k_{(4/2),\infty}$ aus (6.4)

6.2.3.2 Reaktion $\text{c-C}_3\text{F}_6 \rightarrow \text{CF}_2 + \text{C}_2\text{F}_4$ (6/1)

Als nächstes soll eine Betrachtung der Falloff-Kurven für Reaktion (4/2) versucht werden. Analog zu dem Vorgehen aus Abschnitt 5.2.4.1 wird die Niederdruckgeschwindigkeitskonstante $k_{(6/1),0}$ nach der in [71] vorgestellten Methode abgeschätzt. Im folgenden Schritt werden die reduzierten Falloff-Kurven [84] als Funktion von x ermittelt (siehe Gl. (5.22)). Die Abschätzung wird nach der Methode aus [19] und den Parametern der Übergangszustände aus dem Anhang von [43] vorgenommen und man erhält:

$$F_{\text{cent,(6/1)}} = 0,08 (\pm 0,005) \quad (6.5)$$

Mit dem auch hier sehr kleinen $F_{\text{cent,(6/1)}}$ sind, wie auch in den vorangegangenen Abschnitten, sehr breite Falloff-Kurven für den Temperaturbereich von 550 – 1000 K zu erwarten. Mit Hilfe der reduzierten Falloff-Kurven lassen sich die Falloff-Korrekturen für die Messdaten abschätzen und damit auch $k_{(6/1),\infty}$. Für eine möglichst exakte Bestimmung von $k_{(6/1),\infty}$ werden die abgeleiteten Werte aus [42] berücksichtigt, die

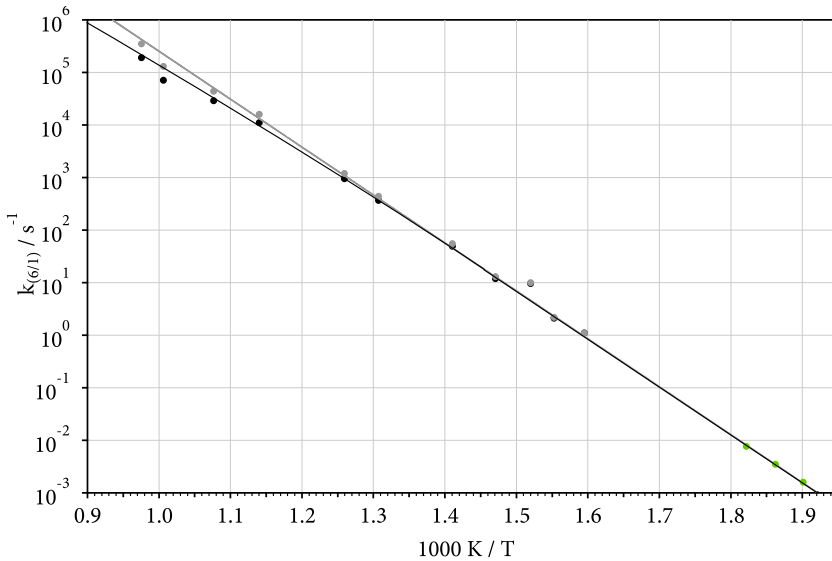


Abb. 6.8: Geschwindigkeitskonstanten $k_{(6/1)}$ der thermische Dissoziation von $c\text{-C}_3\text{F}_6$.
 (● $k_{(6/1)}([\text{Ar}] = (3 - 6) \cdot 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3})$ aus vorliegenden Messungen, ● $k_{(6/1),\infty}$
 nach Falloff-Korrektur der Messwerte (●), — $k_{(6/1),\infty}$ aus Gl. (6.6), — $k_{(6/1)}([\text{Ar}] =$
 $4 \cdot 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3})$ aus Gl. (6.7), ● Messungen aus Ref. [42])

sich mit den eigenen Werten zu einem konsistenten Gesamtbild fügen. Man erhält $k_{(6/1),\infty}$:

$$k_{(6/1),\infty} \approx 3,3 \cdot 10^{14} \cdot \exp\left(\frac{-21000 \text{ K}}{T}\right) \text{ s}^{-1} \quad (6.6)$$

Für die Modellierung der Falloff-Kurven wird für die Niederdruckgeschwindigkeitskonstante der folgende Wert verwendet:

$$k_{(6/1),0} \approx [\text{Ar}] 1,76 \cdot 10^{23} \cdot \left(\frac{T}{300 \text{ K}}\right)^{-6,5} \cdot \exp\left(\frac{-18420 \text{ K}}{T}\right) \text{ s}^{-1} \quad (6.7)$$

Die resultierenden Falloff-Korrekturen für $k_{(6/1)}(T)$ sind vergleichsweise klein. Zur Veranschaulichung zeigt Abbildung 6.8 eine Auftragung der Geschwindigkeitskonstante für den Hochdruckgrenzfall $k_{(6/1),\infty}$, zusammen mit den Messwerte aus Abbildung 6.4 und der modellierten Geschwindigkeitskonstante $k_{(6/1)}(T)$ für $[\text{Ar}] = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$. Da die zur Verfügung stehende Modellierung eine vollständige Beschreibung von $k_{(6/1)}$ bezüglich der Abhängigkeiten von Druck und Temperatur ermöglicht, können die Messwerte zusätzlich bezüglich ihres Falloffs korrigiert dargestellt werden.

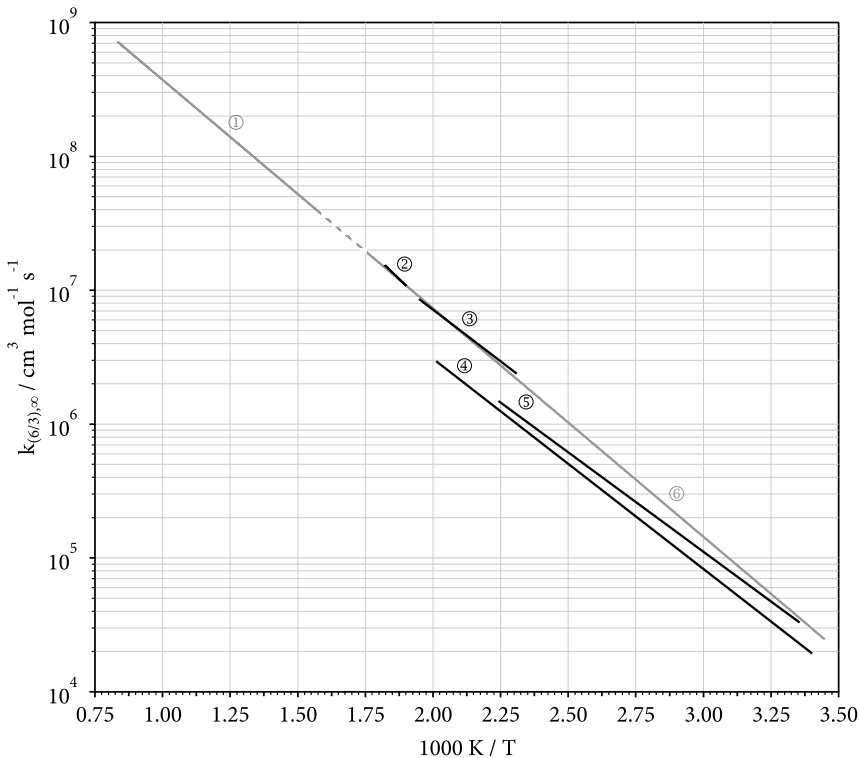


Abb. 6.9: Hochdruck-Geschwindigkeitskonstanten $k_{(6/3),\infty}$ für die Reaktion $\text{CF}_2 + \text{C}_2\text{F}_4 \longrightarrow \text{c-C}_3\text{F}_6$. (① Messwerte aus diesem Abschnitt, ② aus [42], ③ aus [45], ④ aus [44], ⑤ aus [13], ① und ⑥ nach Gl. (6.21), die Daten aus [13, 44, 45] wurden mit den hier vorgestellten $k_{(4/2),\infty}$ neu ausgewertet.

Zu sehen ist, dass die gemessenen $k_{(6/1)}$ bei 1000 K um den Faktor 2, bei 800 K um den Faktor 1,3 und bei 650 K um den Faktor 1,07 unter der Geschwindigkeitskonstante für den Hochdruckgrenzfall liegen.

6.2.3.3 Reaktion $\text{CF}_2 + \text{C}_2\text{F}_4 \longrightarrow \text{c-C}_3\text{F}_6$ (6/3)

Nach der Diskussion von Reaktion (6/1) wird nun ein Versuch unternommen, Reaktion (6/3) zu beschreiben. Eine Übersicht der Messungen aus [13, 42, 44, 45] legt nahe, dass eine geringe Druckabhängigkeit für $k_{(6/3)}$ vorhanden ist. Die Messungen aus [13, 44] um 300 K entsprechen dabei $k_{(6/3),\infty}$. Für Messungen bei 500 K muss da-

gegen von einem leichten Falloff-Effekt ausgegangen werden. Dies gilt eingeschränkt für die Messungen bei niedrigen Drücken (aus [44] bei 0,08 bar und aus [45] bei 1 bar).

Die verfügbaren Experimente aus der Literatur ergaben das Verhältnis $\sqrt{k_{(6/3)}/k_{(4/2)}}$. Dies ermöglicht eine Korrektur mit $k_{(4/2)}$ aus (6.4). Das Ergebnis für die überarbeiteten $k_{(6/3),\infty}(T)$ ist in Abbildung 6.9 zusammengetragen.

Für die Daten aus [42, 45] zeigt sich dabei eine gute Übereinstimmung, wogegen für die Daten aus [13, 44] ein Unterschied beobachtet wird. Ungeachtet dieser Abweichung zeigt sich für alle Daten ein positiver Temperaturkoeffizient vergleichbarer Größenordnung. Dieser ist auf die in Abbildung 6.5 dargestellte Energiebarriere TS2 zurückzuführen.

6.2.4 Gleichgewichtskonstante $K_{c,1}$

Die jeweils in den Abbildungen 6.8 und 6.9 zusammengefassten Ergebnisse ermöglichen es nun die Gleichgewichtskonstante $K_{c,1} = k_{(6/1)}/k_{(6/3)}$ experimentell zu bestimmen. Mit den folgenden Werten für $k_{(6/1)}$ aus (6.6) und $k_{(6/3)}$ aus [45] (mit einem Unsicherheitsfaktor von 2)

$$k_{(6/3),\infty,[45]}(500\text{ K}) = 7,2 \cdot 10^6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (6.8)$$

$$k_{(6/1),\infty,(6.6)}(500\text{ K}) = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \quad (6.9)$$

ergibt sich $K_{c,(6/1)}^{\text{exp}}$ zu (ebenfalls mit einem Unsicherheitsfaktor von etwa 2):

$$K_{c,(6/1)}^{\text{exp}}(500\text{ K}) = 2,6 \cdot 10^{-11} \text{ mol cm}^{-3} \quad (6.10)$$

Die Modelle aus [43] liefern dagegen für $K_{c,(6/1)}$ den folgenden Wert:

$$K_{c,(6/1)}^{\text{mod}} = 1,74 \cdot 10^4 \cdot \exp\left(\frac{-17690\text{ K}}{T}\right) \text{ mol cm}^{-3} \quad (6.11)$$

und damit für $K_{c,(6/1)}(500\text{ K})$:

$$K_{c,(6/1)}^{\text{mod}}(500\text{ K}) = 7,5 \cdot 10^{-12} \text{ mol cm}^{-3} \quad (6.12)$$

Um den modellierten Wert in Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten zu bringen, wären Anpassungen der Modellparameter notwendig:

- Reduzierung der Reaktionsenthalpie der Bildung von c-C₃F₆ aus CF₂ + C₂F₄ bei 0 K von $\Delta H_{f,0}^{\circ} = 36,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ auf $\Delta H_{f,0}^{\circ} = 36,1 \text{ kcal mol}^{-1}$.

- Beibehalten des exponentiellen Vorfaktors, entsprechend einer Analyse nach dem dritten Hauptsatz.

Mit obigen Anpassungen ergibt sich für $K_{c,(6/1)}$ eine Übereinstimmung von Experiment und Modell im Rahmen der experimentellen Unsicherheit. ($\Delta \Delta H_{f,0}^{\circ} \approx \pm 0,7 \text{ kcal mol}^{-1}$).

Ein Vergleich der unterschiedlich ermittelten Bildungsenthalpien $\Delta H_{f,0}^{\circ}(\text{c-C}_3\text{F}_6)$ soll diese Einschätzung bestätigen. Mit den folgenden Werten für die Bildungs- und Reaktionsenthalpien:

$$\Delta H_{f,0}^{\circ}{}_{[19,60]}(\text{C}_2\text{F}_4) = -160,6 \text{ kcal mol}^{-1} \quad (6.13)$$

$$\Delta H_{f,0}^{\circ}{}_{[23,60]}(\text{CF}_2) = -46,6 \text{ kcal mol}^{-1} \quad (6.14)$$

$$\Delta H_{f,0}^{\circ}(\text{CF}_2 + \text{C}_2\text{F}_4) = 36,1 (\pm 0,7) \text{ kcal mol}^{-1} \quad (6.15)$$

ergibt sich die Bildungsenthalpie für c-C₃F₆ zu:

$$\Delta H_{f,0}^{\circ}(\text{c-C}_3\text{F}_6) = -243,2 (\pm 0,7) \text{ kcal mol}^{-1} \quad (6.16)$$

Im Gegensatz zu Experimenten, die $\Delta H_{f,0}^{\circ}{}_{[32]}(\text{c-C}_3\text{F}_6) = -232,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ als Ergebnis lieferten, ist dieser Wert in guter Übereinstimmung mit quantenchemischen Ergebnissen:

$$\Delta H_{f,0}^{\circ,G4}{}_{[43]}(\text{c-C}_3\text{F}_6) = -243,8 \text{ kcal mol}^{-1} \quad (6.17)$$

$$\Delta H_{f,0}^{\circ,G3MP2}{}_{[85]}(\text{c-C}_3\text{F}_6) = -244,5 \text{ kcal mol}^{-1} \quad (6.18)$$

Danach wird folgender Wert für $K_{c,(6/1)}$ empfohlen:

$$K_{c,(6/1)} = 1,7 \cdot 10^4 \cdot \exp\left(\frac{-17070 \text{ K}}{T}\right) \text{ mol cm}^{-3} \quad (6.19)$$

6.2.5 Geschwindigkeitskonstanten $k_{(6/1)}$ und $k_{(6/3)}$

Ein abschließender Vergleich des gemessenen $k_{(6/1),\infty}$ mit den modellierten Werten der Energiebarriere des Übergangszustandes TS2 aus dem Anhang von [43] führt zu einem Wert für $k_{(6/1),\infty}$ von:

$$k_{(6/1),\infty} = 2,7 \cdot 10^{14} \cdot \left(\frac{T}{300 \text{ K}}\right)^{1,18} \cdot \exp\left(\frac{-21940 \text{ K}}{T}\right) \text{ s}^{-1} \quad (6.20)$$

Ein Vergleich der experimentellen Daten (6.6) mit den modellierten Daten (6.20) zeigt, dass die modellierten Daten um den Faktor 1,3 größer sind, als die experimentell

ermittelten Werte. Die Übereinstimmung von Experiment und Modell kann damit als gut angesehen werden.

Mit dem nun abschließend bestimmten Werten für $K_{c,(6/1)}$ aus (6.19) und den experimentellen Daten für $k_{(6/1),\infty}$ aus (6.6) kann auch ein Ergebnis für $k_{(6/3),\infty}$ angegeben werden:

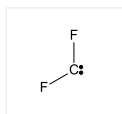
$$k_{(6/3),\infty} = \frac{k_{(6/1),\infty}}{K_{c,(6/1)}} = 1,9 \cdot 10^{10} \cdot \exp\left(\frac{-3930 \text{ K}}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (6.21)$$

Die Ergebnisse für $k_{(6/3),\infty}$ sind mit den experimentellen Daten in Abbildung 6.9 aufgetragen. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung insbesondere mit den Werten aus [42] und [45].

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Difluorcarben (CF_2)



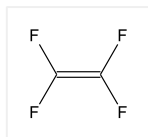
Um genaue Untersuchungen auf Basis der UV-Absorption von CF_2 zu ermöglichen, ist eine exakte Kenntnis des Absorptionskoeffizienten $\epsilon(\lambda, T)$ nötig. Dafür wird hier die vollständige Dissoziation von C_2F_4 (1450 – 2350 K) und CF_3H (1800 – 2610 K) zu CF_2 in Stoßwellenmessungen genutzt.



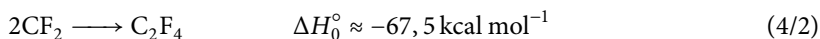
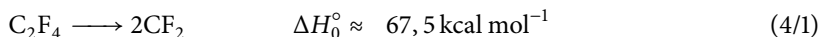
Auf Basis vorgenommener Messungen bei einer Wellenlänge von 248 nm und Messwerten aus der Literatur wird die folgende Anpassung für einen breiten Temperaturbereich von $\epsilon(\lambda_{248 \text{ nm}}, T) / \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ (zur Basis e) entwickelt:

$$\epsilon(\lambda_{248 \text{ nm}}, T) \approx 3,35 \cdot 10^6 + 4,6 \cdot 10^7 \cdot \exp\left(-\left(\frac{T + 1457 \text{ K}}{1272 \text{ K}}\right)^2\right) - 245 \cdot \frac{T}{\text{K}} \quad (3.5)$$

7.2 Tetrafluorethen (C_2F_4)



Für den Zerfall von C_2F_4 und die Dimerisierung von CF_2 wird eine Untersuchung der Geschwindigkeitskonstanten für einen breiten Temperatur- und Druckbereich vorgenommen. Durch Kombination der Daten aus den vorliegenden Experimenten, Literaturwerten und Modellrechnungen [60] können die Falloff-Effekte bei der Charakterisierung der Reaktionen (4/1) und (4/2) berücksichtigt werden:



Mit einem ermittelten Wert für die Dissoziationsenergie $\Delta H_{R,0}^{\circ}$ von C_2F_4 von:

$$\Delta H_{R,0}^{\circ} = 67,5(\pm 0,5) \text{ kcal mol}^{-1} \quad (7.1)$$

ergeben die Analysen für die Geschwindigkeitskonstanten des Hoch- bzw. Niederdruckgrenzbereichs der jeweiligen Reaktionen die folgenden Werte:

$$k_{(4/1),\infty} = 1,71 \cdot 10^{16} \cdot \left(\frac{T}{300 \text{ K}}\right)^{-0,87} \cdot \exp\left(\frac{-35050 \text{ K}}{T}\right) \text{ s}^{-1} \quad (4.17)$$

$$k_{(4/1),0} = [\text{Ar}] 1,26 \cdot 10^{28} \cdot \left(\frac{T}{300 \text{ K}}\right)^{-9,70} \cdot \exp\left(\frac{-36660 \text{ K}}{T}\right) \text{ s}^{-1} \quad (4.21)$$

$$k_{(4/2),\infty} = 2,26 \cdot 10^{10} \cdot \left(\frac{T}{300 \text{ K}}\right)^{1,53} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (4.16)$$

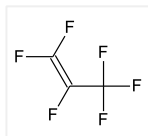
$$k_{(4/2),0} = [\text{Ar}] 4,40 \cdot 10^{21} \cdot \left(\frac{T}{300 \text{ K}}\right)^{-6,7} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Ebenfalls wird in diesem Zuge die Gleichgewichtskonstante K_c bestimmt:

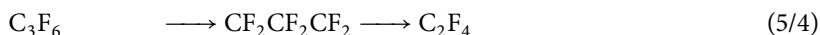
$$K_c = 7,56 \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{T}{300 \text{ K}}\right)^{-2,4} \cdot \exp\left(\frac{-35050 \text{ K}}{T}\right) \text{ mol cm}^{-3} \quad (7.2)$$

Die ungewöhnlich kleinen Geschwindigkeitskonstanten der Dimerisierungsreaktion lassen sich durch die vorliegenden Modelle erklären und werden auf die starke Anisotropie der Oberfläche des Energiepotentials zurückgeführt. Praktisch bedeutet dies das Auftreten einer signifikanten dynamischen Barriere während der Dimerisierung $2 CF_2 \longrightarrow C_2F_4$.

7.3 Hexafluorpropen (C₃F₆)



Die Untersuchungen zu C₃F₆ beobachten die thermische Dissoziation in einem Temperaturbereich von 1330 – 2210 K. Es zeigt sich, dass die unimolekulare Reaktion von Falloff-Effekten beeinflusst wird. Die beiden Bindungsbruchreaktionen (5/1), (5/3) und die Dissoziation über den starr aktivierten Komplex (5/4) können analysiert werden. Dabei dominieren für Temperaturen > 1100 K die Bindungsbruchreaktionen.



Abhängig von der Temperatur wird eine unterschiedliche Ausbeute von CF₂ beobachtet. Diese ist abhängig von den Reaktionsverläufen entweder über Reaktion (5/1) oder Reaktion (5/3). Die Ausbeute variiert dabei zwischen zwei und drei CF₂ pro Muttermolekül C₃F₆. Das Verteilungsverhältnis auf die beiden Reaktionswege wird mit 0,67 : 0,33 bestimmt.

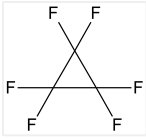
Für die primäre Dissoziation (5/1) werden die festgestellten Falloff-Effekte untersucht und quantifiziert. Ergebnisse früherer Arbeiten, die diesen Effekt nicht berücksichtigten, werden stellenweise korrigiert. Im Zuge der Untersuchungen werden mit Hilfe der Experimentalwerte und vorliegenden Modellierungen [31] Werte für die Hoch- und Niederdruck-Geschwindigkeitskonstanten ($k_{(5/1),0}$, $k_{(5/1),\infty}$), sowie den Zentrums-Verbreiterungsfaktor (F_{cent}) vorgeschlagen:

$$k_{(5/1),\infty} = 1,3 \cdot 10^{17} \cdot \exp\left(\frac{-52370 \text{ K}}{T}\right) \text{ s}^{-1} \quad (5.32)$$

$$k_{(5/1),0} = [\text{Ar}] 3,8 \cdot 10^{25} \cdot \left(\frac{T}{1500 \text{ K}}\right)^{-16,7} \cdot \exp\left(\frac{-52370 \text{ K}}{T}\right) \text{ s}^{-1} \quad (5.18)$$

$$F_{\text{cent},(5/1)} \approx 0,0025 \quad (5.20)$$

7.4 Hexafluorocyclopropan ($c\text{-C}_3\text{F}_6$)



Analog zu den Dissoziationsuntersuchungen für C_3F_6 wird der Zerfall (6/1) und die Rekombination (6/3) von $c\text{-C}_3\text{F}_6$ charakterisiert. Für einen Bereich von 620 – 1030 K werden eigene Messwerte aufgenommen und der Temperaturbereich mittels Literaturwerten auf 300 – 1100 K erweitert. Im Rahmen der Untersuchungen werden deutliche Falloff-Effekte festgestellt. Damit ergibt sich neben der Temperaturabhängigkeit eine zu berücksichtigende Druckabhängigkeit.

keit.

Die Kombination von Modell [43] und experimentellen Ergebnissen erlaubt die Untersuchung der Zerfallsreaktion (6/1):



Hierbei werden die modellierten Hoch- und Niederdruck-Geschwindigkeitskonstanten $k_{(6/1),0}$ bzw. $k_{(6/1),\infty}$ und der modellierte Zentrums-Verbreiterungsfaktor F_{cent} benutzt, um die Geschwindigkeitskonstante $k_{(6/1)}$ abhängig von Druck und Temperatur zu beschreiben:

$$k_{(6/1),\infty} \approx 3,3 \cdot 10^{14} \cdot \exp\left(\frac{-21000 \text{ K}}{T}\right) \text{ s}^{-1} \quad (6.6)$$

$$k_{(6/1),0} \approx [\text{Ar}] 1,76 \cdot 10^{23} \cdot \left(\frac{T}{300 \text{ K}}\right)^{-6,5} \cdot \exp\left(\frac{-18420 \text{ K}}{T}\right) \text{ s}^{-1} \quad (6.7)$$

$$F_{\text{cent},(6/1)} = 0,08 (\pm 0,005) \quad (6.5)$$

Die Bestimmung der Gleichgewichtskonstante $K_{c,(6/1)}$ ermöglicht es auch die Parameter der Rückreaktion (6/3) genauer zu untersuchen:



mit:

$$K_{c,(6/1)} = 1,7 \cdot 10^4 \cdot \exp\left(\frac{-17070 \text{ K}}{T}\right) \text{ mol cm}^{-3} \quad (6.19)$$

$$k_{(6/3),\infty} = \frac{k_{(6/1),\infty}}{K_{c,(6/1)}} = 1,9 \cdot 10^{10} \cdot \exp\left(\frac{-3930 \text{ K}}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (6.21)$$

Die Kombination der Ergebnisse führt zur Bestimmung eines neuen experimentellen Wertes der Bildungsenthalpie für $c\text{-C}_3\text{F}_6$:

$$\Delta H_{f,0}^\circ(c\text{-C}_3\text{F}_6) = -243,2(\pm 0,7) \text{ kcal mol}^{-1} \quad (6.16)$$

der im Gegensatz zu früheren Resultaten mit quantenchemischen Werten übereinstimmt. Die Pyrolyse von $c\text{-C}_3\text{F}_6$ stellt eine ausgezeichnete CF_2 -Quelle dar. Die Untersuchungen aus Abschnitt 4 zur Dimerisierung von CF_2 zu C_2F_4 können um Messungen bei 840 – 1020 K ergänzt werden:



Dabei fügen sich die Ergebnisse, auch unter Berücksichtigung der Niedertemperatur-Dimerisierungsuntersuchungen, sehr gut ein. Wie gezeigt wird, sind die Untersuchungen insbesondere der Druckabhängigkeit für eine vollständige Beschreibung der Reaktion ausgesprochen wichtig. Das Ergebnis der Geschwindigkeitskonstante $k_{(4/2),\infty}$ aus Abschnitt 4 kann damit weiter verfeinert werden:

$$k_{(4/2),\infty} = 2,26 \cdot 10^{10} \cdot \left(\frac{T}{300 \text{ K}} \right)^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (6.4)$$

7.5 Ausblick

Für die Zukunft ist geplant, weitere fluorierte Kohlenwasserstoffe auf ihre Reaktionsmechanismen hin zu untersuchen. Eine naheliegende Wahl wäre dabei Octafluoroclobutan ($c\text{-C}_4\text{F}_8$).

Bezüglich der Messapparatur wären einige Optimierungen wünschenswert und sinnvoll:

- Es sollte eine variable Schlitzbreite im optischen Strahlengang eingesetzt werden, um den Signalanstieg der Absorptionsprofile für Temperaturen über 1900 K zeitlich besser auflösen zu können.
- Das Signal- Rauschverhältnis könnte durch Minimieren des Lichtquellenrauschens verbessert werden. Unter Umständen ließe sich eine ΔOD -Signalaufnahme realisieren.
- Das Erfassen eines größeren Spektralbereiches pro Messvorgang würde die Messzeit erheblich verkürzen.

Anhang

Anhang A

Tabellenwerke

A.1 Tetrafluorethen (C₂F₄)

Tab. A.1: Übersicht der modellierten Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten für C₂F₄ → 2 CF₂ [60].

(4.7)	K_c	$= 7,56 \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{T}{300\text{K}}\right)^{-2,4} \cdot \exp\left(\frac{-35050\text{K}}{T}\right) \text{ mol cm}^{-3}$
(4.17)	$k_{(4/1),\infty}$	$= 1,71 \cdot 10^{16} \cdot \left(\frac{T}{300\text{K}}\right)^{-0,87} \cdot \exp\left(\frac{-35050\text{K}}{T}\right) \text{ s}^{-1}$
(4.21)	$k_{(4/1),0}$	$= [\text{Ar}] 1,26 \cdot 10^{28} \cdot \left(\frac{T}{300\text{K}}\right)^{-9,70} \cdot \exp\left(\frac{-36660\text{K}}{T}\right) \text{ s}^{-1}$
(4.25)	F_{cent}	$\approx 0,91 \cdot \exp\left(\frac{-T}{250\text{K}}\right) + 0,09 \cdot \exp\left(\frac{-T}{12500\text{K}}\right) + \exp\left(\frac{-7400\text{K}}{T}\right)$
(4.16)	$k_{(4/2),\infty}$	$= 2,26 \cdot 10^{10} \cdot \left(\frac{T}{300\text{K}}\right)^{1,53} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
[60]	$k_{(4/2),0}$	$= [\text{Ar}] 4,40 \cdot 10^{21} \cdot \left(\frac{T}{300\text{K}}\right)^{-6,7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$

Tab. A.2: Absorptionskoeffizienten $\epsilon(248 \text{ nm}, T)$ aus der Literatur.

ϵ [11]	T	ϵ [59]	T	ϵ [10]	T
$10^6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	K	$10^6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	K	$10^6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	K
9,97	295	1,709	2878	3,00	1400
9,75	323	2,252	2085	3,00	2000
8,44	373	2,717	1804	3,00	2700
7,00	473				
6,29	573				
5,34	673				
4,42	873				

Tab. A.3: Modellierte Hochdruckgeschwindigkeitskonstanten für die Dissoziation und Rekombination $k_{(4/1),\infty}$ und $k_{(4/2),\infty}$ [60], sowie Gleichgewichtskonstanten K_c für die Reaktion $C_2F_4 \longrightarrow 2CF_2$

Temperatur K	$k_{(4/1),\infty}$ s^{-1}	$k_{(4/2),\infty}$ $cm^3 mol^{-1} s^{-1}$	K_c $mol^{-1} cm^{-3}$	$k_{(4/2),\infty}^{PST}$ $cm^3 mol^{-1} s^{-1}$	f_{rigid}
300	—	$2,20 \cdot 10^{10}$	—	$1,22 \cdot 10^{14}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
1000	$3,55 \cdot 10^0$	$1,41 \cdot 10^{11}$	$2,52 \cdot 10^{-11}$	$2,15 \cdot 10^{14}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$
1250	$3,28 \cdot 10^3$	$1,98 \cdot 10^{11}$	$1,66 \cdot 10^{-8}$	$2,38 \cdot 10^{14}$	$8,3 \cdot 10^{-4}$
1500	$3,01 \cdot 10^5$	$2,62 \cdot 10^{11}$	$1,15 \cdot 10^{-6}$	$2,60 \cdot 10^{14}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
1750	$7,36 \cdot 10^6$	$3,32 \cdot 10^{11}$	$2,22 \cdot 10^{-5}$	$2,79 \cdot 10^{14}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
2000	$7,92 \cdot 10^7$	$4,08 \cdot 10^{11}$	$1,94 \cdot 10^{-4}$	$2,97 \cdot 10^{14}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$

Tab. A.4: Modellierte Niederdruckgeschwindigkeitskonstanten für die Reaktion $C_2F_4 \longrightarrow 2CF_2$ und ergänzende Faktoren

Temperatur K	Z_{LJ} $cm^3 mol^{-1} s^{-1}$	Q_{vib} C_2F_4	F_{rot}	F_E	β_c	$k_{(4/1),0} / [Ar]$ $cm^3 mol^{-1} s^{-1}$
1000	$2,45 \cdot 10^{14}$	$1,38 \cdot 10^3$	2,17	1,36	0,16	$1,3 \cdot 10^7$
1250	$2,63 \cdot 10^{14}$	$7,11 \cdot 10^3$	1,98	1,48	0,12	$2,2 \cdot 10^9$
1500	$2,77 \cdot 10^{14}$	$3,07 \cdot 10^4$	1,78	1,60	0,10	$5,1 \cdot 10^{10}$
1750	$2,91 \cdot 10^{14}$	$1,14 \cdot 10^5$	1,62	1,80	0,086	$3,7 \cdot 10^{11}$
2000	$3,04 \cdot 10^{14}$	$3,74 \cdot 10^5$	1,49	2,00	0,074	$1,4 \cdot 10^{12}$

Tab. A.5: Experimentelle Ergebnisse der Gleichgewichtskonstanten K_c und Geschwindigkeitskonstanten $k_{(4/1)}$ für die Reaktion $C_2F_4 \longrightarrow 2CF_2$

T K	[Ar] mol ⁻¹ cm ⁻³	K_c mol ⁻¹ cm ⁻³	$k_{(4/1)}$ s ⁻¹
1100	$2,4 \cdot 10^{-5}$	—	$3,7 \cdot 10^1$
1123	$2,3 \cdot 10^{-5}$	—	$6,5 \cdot 10^1$
1128	$2,3 \cdot 10^{-5}$	—	$9,3 \cdot 10^1$
1161	$2,3 \cdot 10^{-5}$	—	$1,6 \cdot 10^2$
1170	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-9}$	$2,9 \cdot 10^2$
1172	$2,2 \cdot 10^{-5}$	—	$12,1 \cdot 10^2$
1174	$2,0 \cdot 10^{-5}$	—	$1,5 \cdot 10^2$
1215	$1,1 \cdot 10^{-4}$	—	$9,0 \cdot 10^2$
1224	$1,9 \cdot 10^{-5}$	—	$4,3 \cdot 10^2$
1226	$2,0 \cdot 10^{-5}$	—	$7,1 \cdot 10^2$
1271	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$2,1 \cdot 10^3$
1329	$9,8 \cdot 10^{-5}$	$6,9 \cdot 10^{-8}$	$4,2 \cdot 10^3$
1367	$9,8 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$8,9 \cdot 10^3$
1383	$9,7 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^4$
1450	$9,1 \cdot 10^{-5}$	$7,0 \cdot 10^{-7}$	$5,3 \cdot 10^4$
1486	$9,0 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^4$
1540	$1,3 \cdot 10^{-5}$	—	$4,7 \cdot 10^4$

A.2 Hexafluorpropen (C₃F₆)

Tab. A.6: Beispiele für die experimentellen Bedingungen und die korrespondierenden Geschwindigkeitskonstanten k .

[Ar] 10 ⁻⁵ mol cm ⁻³	10 ⁶ [C ₃ F ₆] ₀ /[Ar]	T K	k s ⁻¹	[C ₃ F ₆] _∞ /[C ₃ F ₆]
0,27	1100	1895	1,2 · 10 ⁴	2,7
0,26	1100	1939	1,7 · 10 ⁴	2,3
0,23	1100	2117	5,9 · 10 ⁴	2,4
0,21	1100	2211	5,9 · 10 ⁴	2,3
9,2	530	1330	4,1 · 10 ⁰	—
9,0	530	1343	5,8 · 10 ⁰	—
8,8	530	1336	2,6 · 10 ⁰	—
7,9	530	1464	4,1 · 10 ¹	—
7,6	530	1496	1,3 · 10 ²	—
7,0	530	1616	1,1 · 10 ³	—
6,7	530	1726	4,0 · 10 ³	2,6
6,3	530	1753	7,3 · 10 ³	2,6
6,4	530	1810	1,3 · 10 ⁴	2,6
2,0	82	1720	4,3 · 10 ³	2,1
2,0	82	1854	1,3 · 10 ⁴	1,9
1,9	82	1915	2,1 · 10 ⁴	1,7
6,9	75	1843	1,4 · 10 ⁴	1,8
6,5	75	1900	3,2 · 10 ⁴	1,6
6,2	75	2011	9,6 · 10 ⁴	—
5,9	75	2086	8,7 · 10 ⁴	—
9,5	63	1504	6,0 · 10 ¹	—
9,1	63	1538	1,1 · 10 ²	—
8,2	63	1634	3,7 · 10 ²	—
7,3	63	1773	6,9 · 10 ³	1,8
6,4	63	1978	3,5 · 10 ⁴	—

Tab. A.7: Berechnete Reaktionsenthalpien und Enthalpien von Übergangszuständen (bei 0 K, siehe Abs. 5.2.2).

Reaktion		CBS-QB3 [77]	G4MP2 [79]	G4 [78]
		kcal mol ⁻¹	kcal mol ⁻¹	kcal mol ⁻¹
(5/1)	C ₃ F ₆ → CF ₃ CF + CF ₂	106,4	102,3	104,1
(5/3)	C ₃ F ₆ → CF ₃ + C ₂ F ₃	110,5	105,0	107,0
	C ₃ F ₆ → CF ₂ CF ₂ CF ₂ [‡] (TS1)	86,5	84,8	84,9
	CF ₂ CF ₂ CF ₂ [‡] (TS1) → CF ₂ CF ₂ CF ₂	-31,7	19,5	18,6
	CF ₂ CF ₂ CF ₂ [‡] → C ₂ F ₄ -CF ₂ [‡] (TS2)	19,5	19,5	18,6
	C ₂ F ₄ -CF ₂ [‡] (TS2) → C ₂ F ₄ + CF ₂	-6,5	-7,7	-7,0
(5/6)	C ₂ F ₃ → CF + CF ₂	65,7	63,3	64,6

A.3 Hexacyclofluorpropan (c-C₃F₆)

Tab. A.8: Berechnete Reaktionsenthalpien und Enthalpien von Übergangszuständen (bei 0 K, siehe Abschnitt 6.2.2, [43]).

Reaktion	CBS-QB3 [77] kcal mol ⁻¹	G4MP2 [79] kcal mol ⁻¹	G4 [78] kcal mol ⁻¹
(6/1) c-C ₃ F ₆ → CF ₂ + C ₂ F ₄	38,4	35,5	36,6
c-C ₃ F ₆ → CF ₂ CF ₂ CF ₂ [‡] (TS1)	38,8	33,0	33,5
CF ₂ CF ₂ CF ₂ [‡] (TS1) → CF ₂ CF ₂ CF ₂	-13,5	-9,4	-8,5
CF ₂ CF ₂ CF ₂ → C ₂ F ₄ -CF ₂ [‡] (TS2)	19,5	19,5	18,6
C ₂ F ₄ -CF ₂ [‡] TS2 → C ₂ F ₄ + CF ₂	-6,5	-7,7	-7,0
c-C ₃ F ₆ → C ₂ F ₄ -CF ₂ [‡] (TS2)	44,7	43,1	43,6

Tab. A.9: Parameter für Falloff-Korrekturen nach Gleichung (5.22).

Reaktion	Anmerkungen
$k_{(6/1),0} \approx [\text{Ar}] 1,8 \cdot 10^{23} \cdot \left(\frac{T}{300\text{K}}\right)^{-6,5} \cdot \exp\left(\frac{-18420\text{K}}{T}\right) \text{ s}^{-1}$	(6.7)
(6/1) $k_{(6/1),\infty} \approx 3,3 \cdot 10^{14} \cdot \exp\left(\frac{-21000\text{K}}{T}\right) \text{ s}^{-1}$	(6.6)
$F_{\text{cent.}(6/1)} \approx 0,08$	(500 – 1000 K)
$k_{(6/3),0} \approx [\text{Ar}] 1,0 \cdot 10^{19} \cdot \left(\frac{T}{300\text{K}}\right)^{-6,5} \cdot \exp\left(\frac{-1350\text{K}}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(6.7), (6.19)
(6/3) $k_{(6/3),\infty} \approx 1,9 \cdot 10^{10} \cdot \exp\left(\frac{-3930\text{K}}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(6.21)
$F_{\text{cent.}(6/3)} \approx 0,08$	(500 – 1000 K)
$k_{(4/1),0} \approx [\text{Ar}] 1,3 \cdot 10^{28} \cdot \left(\frac{T}{300\text{K}}\right)^{-9,7} \cdot \exp\left(\frac{-36660\text{K}}{T}\right) \text{ s}^{-1}$	[60]
(4/1) $k_{(4/1),\infty} \approx 1,7 \cdot 10^{16} \cdot \exp\left(\frac{-35050\text{K}}{T}\right) \text{ s}^{-1}$	(6.4), [60]
$F_{\text{cent.}(4/1)} \approx 0,1$	[82]
$k_{(4/2),0} \approx [\text{Ar}] 4,4 \cdot 10^{21} \cdot \left(\frac{T}{300\text{K}}\right)^{-6,7} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[60]
(4/2) $k_{(4/2),\infty} \approx 2,26 \cdot 10^{10} \cdot \exp\left(\frac{-T}{300\text{K}}\right)^{-1,3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(6.4)
$F_{\text{cent.}(4/2)} \approx 0,1$	[82]

Tab. A.10: Beispiele für experimentelle Bedingungen und die korrespondierenden Geschwindigkeitskonstanten $k_{(6/1)}$ bzw. $k_{(6/1),\infty}$.

T K	[Ar] $10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$	$[c-C_3F_6]_0 / [\text{Ar}]$	$k_{(6/1)}$ s^{-1}	$k_{(6/1),\infty}$ s^{-1}
627	4,2	2000	$1,1 \cdot 10^0$	$1,1 \cdot 10^{10}$
644	3,9	2000	$2,1 \cdot 10^0$	$2,2 \cdot 10^{10}$
659	3,7	3800	$9,6 \cdot 10^0$	$1,0 \cdot 10^{10}$
680	3,6	2000	$1,2 \cdot 10^1$	$1,2 \cdot 10^{10}$
709	3,4	2000	$4,9 \cdot 10^1$	$5,5 \cdot 10^{10}$
765	4,3	70	$3,7 \cdot 10^2$	$4,4 \cdot 10^{10}$
794	4,6	80	$9,5 \cdot 10^2$	$1,2 \cdot 10^{10}$
877	3,7	570	$1,1 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^{10}$
929	3,3	570	$2,9 \cdot 10^4$	$4,4 \cdot 10^{10}$
994	2,9	520	$7,1 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^{10}$
1025	2,7	520	$1,9 \cdot 10^5$	$3,5 \cdot 10^{10}$

Tab. A.11: Beispiele für experimentelle Bedingungen und die korrespondierenden Geschwindigkeitskonstanten $k_{(4/2)}$.

T K	[Ar] $10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$	$[c-C_3F_6]_0 / [\text{Ar}]$	$k_{(4/2)}$ $\text{cm}^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
842	7,5	900	$7,6 \cdot 10^{10}$
858	6,8	900	$8,1 \cdot 10^{10}$
870	7,2	76	$1,1 \cdot 10^{11}$
884	7,0	76	$9,1 \cdot 10^{10}$
896	4,4	3800	$7,3 \cdot 10^{10}$
898	6,7	900	$8,3 \cdot 10^{11}$
910	6,4	520	$1,0 \cdot 10^{10}$
940	6,1	400	$7,9 \cdot 10^{10}$
944	4,1	3800	$8,0 \cdot 10^{10}$
994	2,9	520	$8,4 \cdot 10^{10}$
1020	5,7	2000	$7,4 \cdot 10^{10}$
1020	5,6	900	$7,4 \cdot 10^{10}$
1022	5,7	2000	$9,6 \cdot 10^{10}$

Literaturverzeichnis

- [1] *Théorie mathématique des phénomènes thermiques produits par la radiation solaire*, Bd. XVI, Gauthier-Villars, 1920, 338.
- [2] W. Köppen, *Handbuch der Klimatologie Band 1 Mathematische Klimalehre und astronomische Theorie der Klimaschwankungen*, Geiger R., 1930.
- [3] S. Sava, *Srpska Kr. Akad. Pos. Izda'na* 1923, 47, 52.
- [4] Fünfter Sachstandsbericht des IPCC, 2013.
- [5] N. Diffenbaugh, C. Field, *Science* 2013, 341, 486.
- [6] K. P. Schug, H. G. Wagner, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1978, 82, 719.
- [7] J. Edwards, P. A. Small, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1965, 4, 396.
- [8] A. P. Modica, J. E. LaGraff, *J. of Chem. Phys.* 1965, 43, 3383.
- [9] A. P. Modica, J. E. LaGraff, *J. of Chem. Phys.* 1966, 45, 4729.
- [10] G. A. Carlson, *J. Phys. Chem.* 1971, 75, 1625.
- [11] F. Battin-Leclerc, A. P. Smith, G. D. Hayman, T. P. Murrells, *J. Chem. Soc. Trans.* 1996, 92, 3305.
- [12] F. W. Dalby, *J. Chem.* 1964, 41, 2297.
- [13] W. J. R. Tyerman, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1969, 65, 1188.
- [14] S. Sharpe, B. Hartnett, H. S. Sethi, D. S. J. Sethi, *J. Photochem.* 1987, 38, 1.
- [15] R. I. Martinez, R. E. Huie, J. T. Herron, W. Braun, *J. Phys. Chem.* 1980, 84, 2344.
- [16] S. K. Sarkar, D. K. Palit, K. V. S. R. Rao, J. P. Mittal, *Chem. Phys. Lett.* 1986, 131, 303.
- [17] P. K. Chowdhury, J. Pola, K. V. S. R. Rao, J. P. Mittal, *Chem. Phys. Lett.* 1987, 142, 252.
- [18] M. W. Chase, *NIST-JANAF Thermochemical Tables*, 9 Aufl., Bd. J. Phys. Chem. Ref. Data Monograph, Am. Inst. of Physics, Woodbury, New York, 1998.
- [19] D. Feller, K. A. Peterson, D. A. Dixon, *J. Phys. Chem. A* 2011, 115, 1440.

- [20] A. Burcat, B. Ruscic, *Argonne National Laboratory* **2005**.
- [21] E. Goos, A. Burcat, B. Ruscic, Extended Third Millennium Ideal Gas and Condensed Phase Thermochemical Data Base for Combustion with Updates from Active Thermochemical Tables, **Juli 2013**, aNL-05/20, TAE 960.
- [22] W. Klopper, B. Ruscic, D. P. Tew, F. A. Bischo, S. Wolfsegger, *Chem- Phys.* **2009**, 356, 14.
- [23] D. A. Dixon, D. Feller, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 8209.
- [24] J. Demaison, L. Margulès, J. M. L. Martin, J. E. Boggs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 3282.
- [25] M. Schwartz, P. Marshall, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 7900.
- [26] K. Sendt, G. B. Baskay, *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 2227.
- [27] *NASA-JPL Publication 10-6 Juni 2011*.
- [28] C. A. Longfellow, L. A. Smoliar, Y. T. Lee, C. Y. Yeh, S. M. Lin, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 271, 33.
- [29] C. A. Longfellow, L. A. Smoliar, X. T. Lee, Y. R. Lee, C. Y. Yeh, S. M. Lin, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 338.
- [30] L. Rubio, M. Santos, J. A. Torresano, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* **2001**, 146, 1.
- [31] J. Troe, C. Cobos, L. Soelter, E. Tellbach, *J. Phys. Chem.* **2014**, (eingereicht).
- [32] M. L. Poutsma, *J. A. A. Pyro.* **2011**, 92, 25, DOI 10.1016/j.
- [33] G. B. Bacskay, *Mol. Phys.* **2003**, 101, 1955.
- [34] R. A. Matula, *J. Phys. Chem.* **1968**, 72, 2054.
- [35] S. H. Bauer, K. C. Hou, E. L. Resler, *Phys. Fluids Suppl. I* **1969**, 125.
- [36] S. H. Bauer, S. Jacanovic, *Int. J. Chem. Kinet.* **1998**, 30, 171.
- [37] N. N. Buravtsev, A. S. Grigor'ev, Y. A. Kolbanovskii, *Kinet. Catal.* **1989**, 30, 386.
- [38] H. Wei, D. A. Hrovat, W. R. Dolbier, B. E. Smart, W. T. Borden, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2666.
- [39] I. V. Biler, Y. A. Borisov, N. N. Buravtsev, Y. A. Kolbanovskii, *Dokl. Phys. Chem.* **2003**, 388, 63.
- [40] W. H. Kohler, E. R. Ritter, zitiert in [32].

- [41] H. Yu, E. M. Kennedy, W. H. Ong, J. Mackie, W. Han, B. Z. Dlugogorski, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 2579.
- [42] B. Atkinson, D. McKeagan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1966**, 189.
- [43] J. Troe, C. Cobos, L. Soelster, E. Tellbach, *J. Phys. Chem.* **2014**, (eingereicht).
- [44] N. Cohen, J. Heicklen, *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 871.
- [45] S. V. Mel'nikovich, F. B. Moin, *Kinet. Catal.* **1988**, *29*, 257.
- [46] N. N. Buravtsev, A. S. Grigor'ev, Y. A. Kolbanovskii, *Kinet. Catal.* **1989**, *30*, 21.
- [47] A. F. Ainagos, *Kinet. Catal.* **1991**, *32*, 720.
- [48] R. G. Hynes, J. C. J. C. M. R. Masri, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 5967.
- [49] R. G. Hynes, J. C. J. C. M. R. Masri, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 54.
- [50] R. G. Hynes, J. C. J. C. M. R. Masri, *Proc. Combust. Inst.* **2000**, *28*, 1557.
- [51] W. Jost, *Chemische Reaktionen in Stoßwellen*, Steinkopf-Verlag, Darmstadt, **1959**.
- [52] W. C. Gardiner, B. F. Walker, C. B. Wakefield, in *Shock Waves in Chemistry*, (Herausgegeben von A. Lifshitz), Decker, Basel, **1981**.
- [53] L. D. Landau, E. M. Lifschitz, *Lehrbuch der Theoretischen Physik, Band 6, Hydrodynamik*, Akademie-Verlag, Berlin, **1978**, 363 ff.
- [54] Osram, *Xenon Short Arc Lamp XBO 150 W/4, Technical Information*, **2003**, <http://www.osram.de>.
- [55] A. G. Gaydon, I. R. Hurler, *The Shock Tube in High-Temperature Chemical Physics*, Chapman and Hall, London, **1963**.
- [56] National Institute of Standards and Technology Tables (online).
- [57] H.-A. Olschewski, J. Troe, H. G. Wagner, *Z. Naturforsch.* **1964**, *19a*, 59.
- [58] D. C. Astholz, L. Brouwer, J. Troe, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 559.
- [59] A. P. Modica, *The Journal of Physical Chemistry* **1968**, *72*, 4594.
- [60] C. J. Cobos, A. E. Croce, K. Luther, L. Soelster, E. Tellbach, J. Troe, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 11420.
- [61] H.-B. Qian, P. B. Davies, *J. Mol. Spectrosc.* **1995**, *169*, 201.
- [62] J. B. Burkholder, C. J. Howard, P. A. Hamilton, *J. Mol. Spectrosc.* **1988**, *127*, 362.
- [63] L. Marquez, J. Demaison, J. E. Boggs, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 7632.
- [64] G. A. Skorobogatov, V. I. Baranovskii, *Russ. J. Gen. Chem.* **2011**, *81*, 2262.

- [65] A. I. Maergoiz, E. E. Nikitin, J. Troe, V. G. Ushakov, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 9987.
- [66] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, . Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09 Revision A.02-SMP, **2009**, gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [67] G. DeAlti, V. Galasso, G. Costa, *Spectrochim. Acta* **1965**, *21*, 649.
- [68] J. Quack, M. and Troe, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 240.
- [69] C. J. Cobos, J. Troe, *J. Phys. Chem.* **1985**, *83*, 1010.
- [70] C. Suzuki, K. Sasaki, K. Kadota, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **2001**, *21*, 139.
- [71] J. Troe, *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 114.
- [72] J. Troe, *J. Chem. Phys.* **1995**, *190*, 381.
- [73] J. Troe, V. G. Ushakov, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 054304.
- [74] J. Troe, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 161.
- [75] R. G. Gilbert, K. Luther, J. Troe, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 169.
- [76] S. Eden, P. Limao-Vieira, S. V. Hoffmann, N. J. Mason, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *379*, 170.
- [77] J. A. Montgomery, M. J. Frisch, J. W. Ochterski, G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 2822.
- [78] L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 84108.
- [79] L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 124105.
- [80] C. Zazza, L. Bencirenni, M. Aschi, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *399*, 184.

-
- [81] T. Just, J. Troe, *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 3068.
- [82] J. Troe, V. G. Ushakov, *Z. Phys. Chem.* **2014**, zpch-2014-0468.
- [83] C. J. Cobos, A. E. Croce, K. Luther, J. Troe, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 4748.
- [84] J. Troe, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 478.
- [85] C. W. Bauschlicher, A. Ricca, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 9026.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Aufbau der Stoßwellenapparatur.	11
2.2	Aufbau der Vormischapparatur mit Vakuum- und Hochdruckbereich.	13
2.3	Ein typisches verstärktes Druckaufnehmersignal und das zugehörige Komparator Ausgangssignal.	16
2.4	Darstellung der Zeitabläufe eines Messdurchgangs.	17
2.5	Exemplarische Darstellung der Dissoziation von N_2O , beobachtet bei $T = 1909\text{ K}$ und $\lambda = 248\text{ nm}$ in der reflektierten Welle.	23
2.6	Beispiel eines typischen Absorptionsprofils der Bildung von CF_2 hinter einfallender Stoßwelle und des Zerfalls hinter reflektierter Stoßwelle.	24
2.7	Beispiel eines typischen Absorptionsprofils der Bildung von CF_2 hinter reflektierter Stoßwelle.	24
3.1	UV Absorptionsspektrum von CF_2 bei 298 K	30
3.2	CF_2 Spektren nach [59] bei Temperaturen von $1804, 2085$ und 2878 K	31
3.3	Bildung von CF_2 durch thermische Dissoziation von C_2F_4 in der einlaufenden Stoßwelle.	32
3.4	Bildung von CF_2 durch thermische Dissoziation von C_2F_4 in der reflektierten Stoßwelle.	32
3.5	Absorptionskoeffizienten $\epsilon(\lambda = 248\text{ nm}, T)$ für CF_2	33
4.1	Gleichgewichtskonstanten $K_c = [\text{C}_2\text{F}_4]/[\text{CF}_2]^2$	36
4.2	Falloff-Kurve für die Reaktion $\text{C}_2\text{F}_4 \rightarrow 2\text{CF}_2$ bei $T = 1200\text{ K}$	38
4.3	Falloff-Kurve für die Reaktion $\text{C}_2\text{F}_4 \rightarrow 2\text{CF}_2$ bei $T = 1400\text{ K}$	39
4.4	Falloff-Kurve für die Reaktion $\text{C}_2\text{F}_4 \rightarrow 2\text{CF}_2$ bei $T = 1600\text{ K}$	39
4.5	MEP-Energie $V(r)$ für $\text{C}_2\text{F}_4 \rightarrow 2\text{CF}_2$	41
4.6	MEP-Energie $V(r)$ für $\text{C}_2\text{F}_4 \rightarrow 2\text{CF}_2$	42
4.7	C_2F_4 -Strukturen entlang des MEP für $\text{C}_2\text{F}_4 \rightarrow 2\text{CF}_2$	43
4.8	Frequenzen von ν_{tors} für Übergangsmoden entlang des MEP für $\text{C}_2\text{F}_4 \rightarrow 2\text{CF}_2$	44
4.9	Rekombinations-Geschwindigkeitskonstante $k_{(4/2),\infty}$ für den Hochdruckbereich von $2\text{CF}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{F}_4$	47

5.1	CF ₂ -Bildung durch thermische Dissoziation von C ₃ F ₆ in der reflektierten Stoßwelle.	52
5.2	CF ₂ -Bildung durch thermische Dissoziation von C ₃ F ₆ in der reflektierten Stoßwelle.	52
5.3	CF ₂ -Bildung durch thermische Dissoziation von C ₃ F ₆ in der einlaufenden Stoßwelle.	53
5.4	Geschwindigkeitskonstanten k der Dissoziation von C ₃ F ₆	56
5.5	Energiediagramm der primären Dissoziationskanäle für die Dissoziation von C ₃ F ₆	58
5.6	Energiediagramm der Reaktionen (5/4), (5/9) und (6/3) aus Ergebnissen der G4-Berechnungen [78].	58
5.7	MEP-Energie $V(r)$ für Reaktion (5/1) und (5/3)	60
5.8	Modellierte Falloff-Kurven bei $T / K = 1400, 1700, 2000, 2300$ für die Dissoziation von C ₃ F ₆	64
5.9	Geschwindigkeitskonstanten k der Dissoziation von C ₃ F ₆	65
6.1	CF ₂ -Bildung durch thermische Dissoziation von c -C ₃ F ₆ in der reflektierten Stoßwelle.	70
6.2	CF ₂ -Bildung durch thermische Dissoziation von c -C ₃ F ₆ in der reflektierten Stoßwelle.	70
6.3	CF ₂ -Bildung durch thermische Dissoziation von c -C ₃ F ₆ in der reflektierten Stoßwelle.	71
6.4	Geschwindigkeitskonstanten $k_{(6/1)}$ der thermischen Dissoziation von c -C ₃ F ₆	73
6.5	Energiediagramm des niederenergetischen Reaktionspfades der Dissoziation von c -C ₃ F ₆	75
6.6	Geschwindigkeitskonstante $k_{(4/2)}$ der Dimerisierung von 2 CF ₂ → C ₂ F ₄	76
6.7	Falloff-Kurven $k_{(4/2)}/k_{(4/2),\infty}$ der Dimerisierung von CF ₂ in Ar bei unterschiedlichen Temperaturen.	77
6.8	Geschwindigkeitskonstanten $k_{(6/1)}$ der thermische Dissoziation von c -C ₃ F ₆ mit Falloff-Korrektur.	78
6.9	Hochdruck-Geschwindigkeitskonstanten $k_{(6/3),\infty}$ für die Reaktion CF ₂ + C ₂ F ₄ → c -C ₃ F ₆	79

Tabellenverzeichnis

2.1	Verwendete Chemikalien	27
A.1	Übersicht der modellierten Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten für $C_2F_4 \rightarrow 2 CF_2$	91
A.2	Absorptionskoeffizienten $\epsilon(248 \text{ nm}, T)$ aus der Literatur.	91
A.3	Modellierte Hochdruckgeschwindigkeitskonstanten und Gleichgewichtskonstanten	92
A.4	Modellierte Niederdruckgeschwindigkeitskonstanten und ergänzende Faktoren	92
A.5	Experimentelle Ergebnisse der Gleichgewichtskonstanten	93
A.6	Beispiele für die experimentellen Bedingungen und die korrespondierenden Geschwindigkeitskonstanten k	94
A.7	Berechnete Reaktionsenthalpien und Enthalpien von Übergangszuständen.	95
A.8	Berechnete Reaktionsenthalpien und Enthalpien von Übergangszuständen	96
A.9	Parameter für Falloff-Korrekturen.	96
A.10	Beispiele für experimentelle Bedingungen und die korrespondierenden Geschwindigkeitskonstanten $k_{(6/1)}$ bzw. $k_{(6/1),\infty}$	97
A.11	Beispiele für experimentelle Bedingungen und die korrespondierenden Geschwindigkeitskonstanten $k_{(4/2)}$	97

