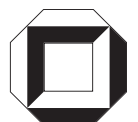


Oliver Welz

**Laserspektroskopische
Untersuchungen und
molekularkinetische
Modellierung der Kinetik
von Radikalreaktionen
in der Gasphase**



universitätsverlag karlsruhe

Oliver Welz

Laserspektroskopische Untersuchungen und molekularkinetische Modellierung der Kinetik von Radikalreaktionen in der Gasphase

Laserspektroskopische Untersuchungen und molekularkinetische Modellierung der Kinetik von Radikalreaktionen in der Gasphase

von
Oliver Welz



universitätsverlag karlsruhe

Dissertation, Universität Karlsruhe (TH)
Fakultät für Chemie und Biowissenschaften
Tag der mündlichen Prüfung: 13.02.2009
Referenten: Prof. Dr. M. Olzmann, Prof. Dr. M. M. Kappes

Impressum

Universitätsverlag Karlsruhe
c/o Universitätsbibliothek
Straße am Forum 2
D-76131 Karlsruhe
www.uvka.de



Dieses Werk ist unter folgender Creative Commons-Lizenz
lizenziert: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/de/>

Universitätsverlag Karlsruhe 2009
Print on Demand

ISBN: 978-3-86644-356-3

Laserspektroskopische Untersuchungen und molekularkinetische Modellierung der Kinetik von Radikalreaktionen in der Gasphase

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften der
Universität Karlsruhe (TH)
angenommene

DISSERTATION

von

Dipl.-Chem. Oliver Welz
aus Mühlacker

Dekan: Prof. Dr. S. Bräse

Referent: Prof. Dr. M. Olzmann

Korreferent: Prof. Dr. M. M. Kappes

Tag der mündlichen Prüfung: 13.02.2009

An dieser Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr. M. Olzmann für die interessante Aufgabenstellung, die gewährten Freiheiten, das stete Interesse am Fortgang der Arbeit und die Diskussionsbereitschaft bedanken.

Mein weiterer Dank gilt Dr. F. Striebel für die wertvolle Unterstützung, stete Diskussionsbereitschaft und die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe, speziell meinen Arbeitskolleginnen im LIF-Labor, C. Kappler, Dr. N. Krasteva und M. Klinger, möchte ich für die gute Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima danken.

Den Mitarbeitern der Elektronikwerkstatt unter der Leitung von K. Stree, der feinmechanischen Werkstatt unter der Leitung von D. Waltz, sowie P. Hibomschvi und D. Kelly danke ich für die technische Hilfestellung und die Ausführung technischer Arbeiten. Bei Dr. H. Brands und K. Imhoff möchte ich mich zudem für die Hilfe bei Computerproblemen bedanken.

Mein Dank gilt Prof. Dr. F. Breher für die Bereitstellung eines Laborplatzes bei der NCN_3 -Synthese. Hierbei möchte ich mich zudem bei Dr. I. Krummenacher für die Unterstützung bei der Synthese bedanken.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meiner Familie für die Unterstützung bedanken.

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	1
2	Allgemeine Einleitung	5
3	Experimentelle Grundlagen	9
3.1	Laserinduzierte Fluoreszenz	10
3.2	Experimenteller Aufbau	12
3.2.1	Experimente unter Hochdruckbedingungen	14
3.2.2	Experimente unter Niederdruckbedingungen	15
3.2.3	Herstellung der Gasmischungen	17
3.3	Fehlerbetrachtung	18
4	Theoretische Grundlagen	19
4.1	Statistische Theorien unimolekularer Reaktionen	19
4.1.1	Mastergleichung	20
4.1.1.1	Thermischer Zerfall	20
4.1.1.2	Komplexbildende bimolekulare Reaktionen	22
4.1.1.3	Allgemeiner Fall	28
4.1.2	Stoßübergangswahrscheinlichkeiten	29
4.1.3	Spezifische Geschwindigkeitskonstanten	31
4.1.3.1	Starrer Übergangszustand	35
4.1.3.2	Lockerer Übergangszustand	35
4.1.4	Theorie des Übergangszustands	38
4.2	Empirische Parametrisierung von $k(T, P)$	40
4.3	Quantenchemische Rechnungen	41
5	Gehinderte innere Rotation - Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstante	45
5.1	Einleitung	45
5.2	Modell des eindimensionalen gehinderten Rotators	50

5.3	Berechnung der Energieeigenwerte	53
5.3.1	Modell A	55
5.3.2	Modell B	57
5.3.3	Vergleich der beiden Modelle	60
5.4	Korrektur der Zustandssumme	61
5.5	Berechnung der Entropien für n-Alkane	63
5.6	Berechnung spezifischer Geschwindigkeitskonstanten	66
5.7	Zusammenfassung	72
6	Der thermische unimolekulare Zerfall des Cyclohexoxyradikals	73
6.1	Einleitung	73
6.2	Durchführung	77
6.2.1	Erzeugung und Detektion von Cyclohexoxy	77
6.2.2	Experimentelle Bedingungen	78
6.3	Ergebnisse und Diskussion	78
6.3.1	Auswertung der experimentellen Ergebnisse	78
6.3.2	Quantenchemische Rechnungen	82
6.3.3	Reaktionsmechanismus	82
6.3.4	Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten	86
6.3.5	Kinetische Modellierung	90
6.3.6	Anpassung der Parameter	93
6.3.7	Optimierte Parameter	96
6.4	Zusammenfassung	99
7	Die Reaktion von NCN mit NO	101
7.1	Einleitung	101
7.2	Durchführung	108
7.2.1	Synthese von NCN_3	108
7.2.2	Erzeugung und Nachweis von NCN	110
7.2.3	Experimentelle Bedingungen	112
7.3	Ergebnisse und Diskussion	113
7.3.1	Kinetische Modellierung	116
7.3.2	Diskussion	120
7.3.2.1	Hochdruckgrenzwert $k_\infty(T)$	124
7.3.2.2	Niederdruckgrenzwert $k_0(T)$	126
7.3.2.3	Druckabhängiger Bereich	130

7.3.3	Vergleich mit der Literatur	131
7.3.4	Parametrisierung von $k(T, P)$	134
7.4	Zusammenfassung	136
8	Ausblick	139
9	Anhang	141
9.1	Der thermische unimolekulare Zerfall des Cyclohexoxyradikals	141
9.1.1	Experimentelle Ergebnisse	141
9.1.2	Molekulare Parameter der zur Modellierung verwendeten Reaktanden und Übergangszustände	144
9.1.3	Parameter zur Beschreibung der gehinderten inneren Rotation in l -C ₆ H ₁₁ O	147
9.2	Die Reaktion von NCN mit NO	149
9.2.1	Experimentelle Bedingungen	149
9.2.2	Parameter von Reaktanden und Übergangszuständen	171
9.2.3	Parameter in der Mastergleichungsanalyse	172
9.2.4	Parameter zur Beschreibung der gehinderten inneren Rotation in NCNNO	172
	Literaturverzeichnis	173
	Publikationsliste	185

1 Zusammenfassung

Diese Arbeit stellt eine Kombination aus experimentellen und theoretischen Untersuchungen zur Kinetik radikalischer Elementarreaktionen in der Gasphase dar.

Im ersten Teil werden kinetische Experimente zum thermischen unimolekularen Zerfall des Cyclohexoxyradikals ($c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$) bei Temperaturen von 293 bis 341 K und Drücken von 5 bis 50 bar mit Helium als Badgas beschrieben. Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) von $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ diente zum zeitaufgelösten Nachweis dieser Spezies, die photolytisch aus Cyclohexylnitrit bei 351 nm erzeugt wurde. Die gemessenen Intensitäts-Zeit-Profile zeigten in diesem Parameterbereich ein biexponentielles Abklingverhalten. Auf Basis quantenchemisch berechneter Potentialdiagramme konnten die Profile der Gleichgewichtseinstellung von $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ und seinem Ringöffnungsprodukt, 6-Oxo-1-hexyl ($l\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$), gefolgt von einem Verlustprozess für $l\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ zugeordnet werden. Da mit LIF nur ein Konformer von $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$, vermutlich das äquatoriale Sesselkonformer, detektiert wird, wurde eine Modellierung der gemessenen Intensitäts-Zeit-Profile basierend auf der quantenchemisch berechneten Potentialfläche durchgeführt. Hierbei wurde neben der reversiblen Ringöffnungsreaktion auch die Umwandlung der Konformeren von $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ berücksichtigt. Geschwindigkeitskonstanten für die beteiligten Elementarreaktionen wurden mit der Theorie des Übergangszustands (TST) berechnet. Für die Ringöffnungs- ($R_{6.5}$) und Ringschlussreaktion ($R_{-6.5}$) wurden aus der Modellierung folgende Temperaturabhängigkeiten der Geschwindigkeitskonstanten abgeleitet:

$$k_{6.5}(T) = 3,80 \times 10^{13} \exp\left(-\frac{50,1 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ s}^{-1}$$
$$k_{-6.5}(T) = 3,02 \times 10^8 \exp\left(-\frac{23,8 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ s}^{-1}$$

Mit der für gewöhnlich angewendeten Vereinfachung, alle inneren Freiheitsgrade als harmonische Oszillatoren zu beschreiben, wurde bei der Modellierung die Geschwindigkeitskonstante für die Ringschlussreaktion deutlich gegenüber dem Experiment überschätzt. Es konnte gezeigt werden, dass durch adäquate Berücksichtigung der fünf Torsionsfrei-

heitsgrade im Ringöffnungsprodukt als eindimensionale gehinderte innere Rotatoren eine nahezu quantitative Übereinstimmung zwischen Experiment und Modell erreicht wird.

Zur quantenmechanischen Berechnung der Energieeigenwerte für einen eindimensionalen gehinderten inneren Rotator wurden zwei auf verschiedenen Ansätzen basierende Methoden programmiert, implementiert und anhand der experimentell gut bekannten Entropien von n-Alkanen getestet. Es zeigte sich, dass aus dem einfachen Ersetzen der harmonischen Schwingungsenergien durch die Eigenwerte der eindimensionalen gehinderten inneren Rotation in den Zustandssummen eine systematische Überschätzung der experimentellen Werte für die Entropie resultiert. Ein kürzlich in der Literatur vorgeschlagenes Verfahren führt dagegen zu einer hervorragenden Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Werten. Um dieses Verfahren auch zur Berechnung der Zustandsdichte und Summe der Zustände anwenden zu können, wurde mit der Methode des steilsten Abstiegs ein Verfahren zur numerischen inversen Laplace-Transformation der Zustandssumme programmiert, implementiert und getestet.

Im zweiten Teil der Arbeit wird auf kinetische Untersuchungen zur Reaktion von Cyanonitren (NCN) mit NO in einem Temperaturbereich von 254 bis 485 K bei Drücken von 30 mbar bis 50 bar mit Helium als Badgas eingegangen. Das erste Ziel, einen geeigneten Vorläufer für NCN bereitzustellen, wurde mit der Synthese von Cyanazid (NCN₃) erreicht. Die Untersuchung der Kinetik der NCN+NO-Reaktion erfolgte durch zeitaufgelöste Messung der LIF von NCN. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die ersten kinetischen Experimente dieser Reaktion bei Drücken > 1 bar durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen eindeutig, dass der Hochdruckgrenzwert der Geschwindigkeitskonstanten signifikant niedriger ist als in der Literatur bisher angenommen. Durch eine Mastergleichungsanalyse basierend auf dem Mechanismus $\text{NCN} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{NCNNO} \longrightarrow \text{CN} + \text{N}_2\text{O}$ ($R_{7.14}$, $R_{-7.14}$, $R_{7.15}$) konnte die positive Druck- und negative Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten adäquat beschrieben werden. Die hierfür benötigten spezifischen Geschwindigkeitskonstanten wurden mit Hilfe statistischer Theorien berechnet. Es wurde gezeigt, dass unter den experimentellen Bedingungen die Kinetik im Wesentlichen durch die Bildung des NCNNO-Addukts charakterisiert ist. Aus einer Troe-Parametrisierung der Druck- und Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstan-

ten für die Reaktion $R_{7.14}$ wurden folgende Beziehungen erhalten:

$$\begin{aligned}k_{\text{ass},0}(T) &= 1,91 \times 10^{-30} \left(\frac{T}{300 \text{ K}} \right)^{-3,3} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1} [\text{He}] \\k_{\infty}(T) &= 1,21 \times 10^{-11} \exp \left(-\frac{23 \text{ K}}{T} \right) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \\F_C(T) &= 0,28 \exp \left(\frac{173 \text{ K}}{T} \right).\end{aligned}$$

Abschließend seien nochmals die wesentlichen eigenständigen Arbeiten im Rahmen der vorliegenden Dissertation aufgeführt:

- Durchführung kinetischer Experimente zum thermischen Zerfall von $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ mit Laserphotolyse-/LIF-Technik
- Kinetische Modellierung des thermischen Zerfalls von $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ auf Basis quantenchemischer Rechnungen mit Geschwindigkeitskonstanten aus der Theorie des Übergangszustands unter expliziter Berücksichtigung der gehinderten inneren Rotation im Ringöffnungsprodukt
- Durchführung quantenchemischer Berechnungen zum Potentialdiagramm für den thermischen Zerfall von $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ sowie zu Rotationspotentialen für eindimensionale gehinderte innere Rotation
- Programmierung, Implementierung und Test zweier verschiedener Methoden zur Berechnung der Energieeigenwerte eines eindimensionalen gehinderten inneren Rotators
- Programmierung, Implementierung und Test von Methoden zur Berechnung der Zustandsdichte und Summe der Zustände von Molekülen mit gehinderter innerer Rotation
- Durchführung kinetischer Experimente zur Reaktion von NCN mit NO mit Laserphotolyse-/LIF-Technik
- Mastergleichungsanalyse der Kinetik der Reaktion von NCN mit NO und Parametrisierung der Geschwindigkeitskonstanten

Ein Hauptaugenmerk in der vorliegenden Arbeit liegt auf der Kombination von Theorie und Experiment.

2 Allgemeine Einleitung

Sowohl in der Atmosphäre als auch bei Verbrennungsprozessen spielen homogene chemische Gasphasenreaktionen eine wichtige Rolle. In der Atmosphäre sind diese Reaktionen ganz wesentlich am Abbau von Schadstoffen beteiligt. In der Verbrennung kommt ihnen bei Zündvorgängen und Schadstoffbildung eine wichtige Bedeutung zu. Zu einem besseren Verständnis dieser Vorgänge werden detaillierte Mechanismen entwickelt. Dazu werden Informationen über die Kinetik der beteiligten Elementarreaktionen benötigt. Von besonderer Bedeutung sind in diesem Zusammenhang die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten sowie die Verzweigungsverhältnisse bzw. Produktausbeuten. Durch experimentelle und theoretische Untersuchungen der Kinetik von Elementarreaktionen können diese Parameter bereitgestellt werden, was im Folgenden diskutiert werden soll.

Auf experimenteller Seite besteht eine Möglichkeit zunächst darin, Konzentrationen oder daraus abgeleitete Größen von an der Reaktion beteiligten Spezies zeitaufgelöst zu verfolgen. Hierfür bieten sich spektroskopische Methoden an, die sich durch eine hohe Selektivität und Sensitivität auszeichnen. Selektivität ist wichtig, um möglichst spezifische Informationen über die zeitliche Entwicklung der Konzentration nur einer Spezies zu erhalten und um Überlagerungen durch andere Spezies auszuschließen. Eine hohe Sensitivität ermöglicht die Verwendung geringer Konzentrationen. Dies ist besonders bei der Untersuchung unimolekularer Reaktionen vorteilhaft, da sich so bimolekulare Konkurrenzprozesse zu einem großen Anteil zurückdrängen lassen. Dadurch wird es möglich, eine bestimmte Elementarreaktion isoliert von Konkurrenzprozessen zu untersuchen und damit detaillierte kinetische Informationen zu gewinnen. Gängige Detektionstechniken zum zeitaufgelösten Nachweis sind zum einen laserbasiert, wie beispielsweise laserinduzierte Fluoreszenz (LIF), konventionelle Laserabsorption oder Frequenzmodulationsspektroskopie (FMS). Zum anderen eignet sich Atomresonanzabsorptionsspektroskopie (ARAS) hervorragend zum zeitaufgelösten Nachweis von verschiedenen Atomen, wie z.B. H, C, N, O oder I. Je nachdem, ob ein Reaktand, ein Zwischenprodukt oder ein Endprodukt detektiert wird, können aus der Zeitabhängigkeit der Signale Geschwindigkeitskonstanten

für den Verbrauch der Reaktanden und/oder die Bildung der Produkte abgeleitet werden. Neben spektroskopischen und damit nichtinvasiven Techniken ist die gepulste Time-of-Flight-Massenspektrometrie eine Methode, mit der gleichzeitig verschiedene Spezies in Bezug auf ihr Masse-zu-Ladungs-Verhältnis zeitaufgelöst nachgewiesen werden können.

In Ergänzung zum zeitaufgelösten Nachweis von direkt an der Reaktion beteiligten Spezies liefert die Analyse von Endprodukten Informationen über Verzweigungsverhältnisse. Hierfür existieren z.B. mit der Infrarotspektroskopie oder der Gaschromatographie/Massenspektrometrie etablierte Techniken.

Je nachdem, welcher Parameterbereich (Druck und Temperatur) abgedeckt werden soll, stehen mit statischen oder quasi-statischen Reaktoren sowie Stoßwellenapparaturen verschiedene Instrumente zur Verfügung. Experimente hinter Stoßwellen sind besonders dazu geeignet, um verbrennungsrelevante Reaktionen unter praxisnahen Bedingungen ($T > 1000$ K) zu untersuchen. Ist bei der entsprechenden Reaktion eine instabile Spezies als Reaktand beteiligt, so muss ein geeigneter thermischer Vorläufer verwendet werden, der den Reaktand bei den Untersuchungsbedingungen schnell und möglichst ohne Nebenreaktionen generiert. Statische und quasi-statische Reaktoren eignen sich zu kinetischen Untersuchungen bei niedrigeren Temperaturen. In ihnen können Bedingungen eingestellt werden, die denen in der Atmosphäre nahe kommen. Je nach Konstruktion des Reaktors können zudem Drücke von wenigen Millibar bis zu mehreren tausend Bar erreicht werden. Solche Reaktoren sind daher besonders dafür geeignet, die Druckabhängigkeit von Geschwindigkeitskonstanten zu untersuchen.

Während durch experimentelle Untersuchungen eine Vielzahl von kinetischen Informationen gewonnen werden können, bleiben doch Probleme bestehen: Aus einer Reihe von praktischen und methodischen Gründen kann experimentell in der Regel nur ein begrenzter Druck- und Temperaturbereich erfasst werden, der es eventuell nicht erlaubt, die kinetischen Größen wie für Modellierungsanwendungen notwendig genügend genau zu parametrisieren. Als Beispiel sei hier angeführt, dass eine Extrapolation der Geschwindigkeitskonstanten zum Hochdruckbereich basierend auf experimentellen Daten im Niederdruckbereich oft mit einer großen Unsicherheit behaftet ist. Oftmals ist man damit konfrontiert, dass gar keine geeignete Methode existiert, um experimentelle Informationen über bestimmte Reaktionen zu erhalten. Zudem bleiben nach der Durchführung und Auswertung von Experimenten in aller Regel noch offene Fragestellungen bezüglich des Mechanismus einer Reaktion, da nicht alle erforderlichen Daten bereitgestellt werden können. Beispielsweise werden die meisten kinetischen Untersuchungen heutzutage durch zeitaufgelösten Nachweis eines Reaktanden durchgeführt. Die gemessene Druck-

und Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante liefert aber zunächst keine Information über die Reaktionsprodukte bzw. Verzweigungsverhältnisse.

Komplementär dazu existiert ein theoretischer Zugang zu Geschwindigkeitskonstanten und damit auch zu Verzweigungsverhältnissen. Basis dafür ist in jedem Fall eine Charakterisierung der zugrundeliegenden reaktiven Potentialfläche. Durch Streurechnungen auf dieser Potentialfläche sind prinzipiell alle kinetischen Informationen zugänglich. Problematisch hierbei ist jedoch der vergleichsweise große Rechenaufwand, weshalb diese Methode auf sehr kleine Systeme mit wenigen Atomen beschränkt ist.

Unter der Annahme, dass die Umverteilung der inneren Energie auf die inneren Freiheitsgrade schnell im Vergleich zu reaktiven Prozessen ist, können statistische Theorien zur Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten herangezogen werden. Dies stellt bezüglich der Anforderungen an die Potentialfläche eine starke Erleichterung dar, da nur Informationen über die lokalen Minima (Reaktanden, Intermediate, Produkte) sowie Sattelpunkte erster Ordnung (Übergangszustände) bekannt sein müssen. Hieraus lassen sich spezifische, d.h. energie- und eventuell drehimpulsabhängige Geschwindigkeitskonstanten sowie thermische und nicht-thermische Mittelwerte berechnen.

Eine Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten resultiert immer aus der Konkurrenz zwischen reaktiven Prozessen und Stößen in der Regel mit dem Badgas. Um unter solchen Bedingungen Geschwindigkeitskonstanten berechnen zu können, wird die Lösung geeigneter Mastergleichungen erforderlich. Auch wenn prinzipiell durch solche Rechnungen ein Zugang zu den Geschwindigkeitskonstanten für alle beteiligten Prozesse sowie zu Verzweigungsverhältnissen gegeben ist, sind *a priori*-Berechnungen heutzutage noch nicht exakt genug. Dies liegt hauptsächlich daran, dass hierzu das Potential im Bereich der Minima und Übergangszustände sehr genau charakterisiert werden muss, was trotz immer besserer Methoden und schnellerer Computer noch nicht generell befriedigend gelingt. Von zentraler Bedeutung sind hierbei die Schwellenenergien für die einzelnen Reaktionskanäle. Selbst ein vergleichsweise kleiner Fehler in der berechneten Schwellenenergie von 4 kJ mol^{-1} führt zu einer relativen Unsicherheit in der Hochdruck-Geschwindigkeitskonstanten von ca. 80 % bei 300 K. Eine weitere wichtige Fragestellung besteht darin, ob entlang der Reaktionskoordinaten ein Potentialmaximum vorliegt oder nicht. Dadurch wird die Methode bestimmt, die zur Berechnung spezifischer bzw. thermischer Geschwindigkeitskonstanten angewendet werden muss. Darüber hinaus werden die Schwingungsfreiheitsgrade heutzutage in der Regel in der harmonischen Näherung beschrieben, d.h. das Potential am Minimum wird durch eine Parabel approximiert. Je nach Fall ist diese Näherung nicht adäquat, was auch in dieser Arbeit eine wichtige Rolle

spielt. Darüber hinaus verlangt die Berechnung von stationären Punkten der Potentialfläche mit quantenchemischen Methoden Umsicht: Man erhält keineswegs automatisch alle kinetisch relevanten Minima und Übergangszustände. Daher läuft man immer Gefahr, dass ein eventuell wichtiger Reaktionspfad nicht im theoretischen Modell enthalten ist und man somit zu falschen Ergebnissen kommt.

Aus der obigen Diskussion sollte deutlich werden, dass zur vollständigen Charakterisierung der Druck- und Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten sowie der Verzweigungsverhältnisse heutzutage weder theoretische noch experimentelle Arbeiten allein restlos geeignet sind. Eine besondere Stärke liegt vielmehr in einer *sinnvollen* Kombination von Theorie und Experiment, was im Folgenden beispielhaft skizziert werden soll. Eine experimentell ermittelte Druck- und Temperaturabhängigkeit von Geschwindigkeitskonstanten lässt zunächst wichtige Rückschlüsse auf die Eigenschaften des zugrundeliegenden Potentials zu. Dies kann mit den Ergebnissen aus quantenchemischen Rechnungen verglichen werden und unterstützt damit die Auswahl einer geeigneten quantenchemischen Methode. Umgekehrt kann das Potentialdiagramm wertvolle Informationen bezüglich der Auswertung der experimentellen Signale liefern - besonders dann, wenn kein monoexponentielles Abkling- bzw. Anstiegsverhalten vorliegt. Darüber hinaus können experimentelle Ergebnisse eine wichtige Hilfestellung bei der Entwicklung eines Modells liefern. Lassen sich mit diesem Modell die experimentell ermittelten kinetischen Eigenschaften (absolute Werte sowie Temperatur- und Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten, Verzweigungsverhältnisse) reproduzieren, so wird damit eine Extrapolation auf experimentell nicht zugängliche Parameterbereiche möglich.

Die beschriebenen Synergieeffekte zwischen Theorie und Experiment wurden in dieser Arbeit ausgenutzt. Dies wird in den Kapiteln zum thermischen Zerfall des Cyclohexoxyradikals (Kap. 6) sowie zur Reaktion von NCN mit NO (Kap. 7) verdeutlicht. Diese beiden Kapitel sind so geschrieben, dass sie weitestgehend in sich geschlossen sind. Daher sind Überschneidungen mit anderen Kapiteln unvermeidlich.

3 Experimentelle Grundlagen

In der vorliegenden Arbeit wurde die Kinetik des thermischen Zerfalls des Cyclohexoxyradikals ($c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$) sowie die Reaktion von Cyanogen (NCN) mit NO in der Gasphase untersucht. Auf experimenteller Seite bestand das Ziel darin, die Geschwindigkeitskonstanten für die Elementarreaktionen durch zeitabhängige Messung der Konzentrationen der Reaktanden $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ bzw. NCN zu bestimmen.

Zuerst muss allerdings eine Methode zur Erzeugung der instabilen Spezies $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ und NCN gefunden werden. Idealerweise sollten hierbei die Zeitskalen von Bildung und Verbrauch deutlich verschieden sein. Hierfür bietet sich die Laserblitzlichtphotolyse geeigneter Vorläufer an. Da die Photolyseprodukte im Allgemeinen nicht in einer thermischen Verteilung aus der Photolyse hervorgehen, sollte überprüft werden, ob die Relaxation in das thermische Gleichgewicht auf der Zeitskala der zu untersuchenden Reaktion abläuft und ob dies einen Einfluss auf die Kinetik hat. Während die thermische Verteilung für die Rotationsfreiheitsgrade bereits nach wenigen Rotationsperioden eingestellt ist [1, 2], kann die Schwingungsrelaxation und die elektronische Relaxation auf der Zeitskala der Kinetik des zu untersuchenden Systems ablaufen und damit diese beeinflussen.

Um die zu untersuchende Kinetik von störenden Radikal-Radikal- bzw. Radikal-Vorläufer-Reaktionen weitestgehend zu isolieren, sollten die Radikale bzw. instabilen Spezies in möglichst geringen Konzentrationen eingesetzt werden. Dies erfordert eine empfindliche Detektionstechnik. Hierfür bieten sich spektroskopische Methoden an, die sich prinzipiell in Streu-(Raman-), Absorptions- und Emissionstechniken unterteilen lassen. Die Raman-technik ist zwar eine schnelle Methode und deshalb wenig anfällig für Quenchprozesse, aufgrund vergleichsweise kleiner Absorptionsquerschnitte ist sie jedoch wenig sensitiv. Absorptionsexperimente sind technisch relativ einfach zu realisieren, allerdings entstehen Probleme durch eine eventuelle Überlagerung von Absorptionsbanden verschiedener Spezies. In der vorliegenden Arbeit wurde eine Emissionstechnik, die laserinduzierte Fluoreszenz (LIF), angewendet. Ihr Vorteil liegt in einer hohen Selektivität und Sensitivität, weshalb sie für diese Untersuchungen eine ideale Detektionstechnik darstellt. Das Problem, dass für Experimente unter hohen Drücken Quenchprozesse zunehmend an Be-

deutung gewinnen und damit die Fluoreszenz-Quantenausbeute erniedrigt wird, konnte in unserer Arbeitsgruppe durch Verwendung ineffizienter Quenchpartner (v.a. Helium) als Badgas gelöst werden [3, 4].

Im weiteren Verlauf dieses Kapitels werden zunächst die Grundlagen der laserinduzierten Fluoreszenz besprochen und anschließend der experimentelle Aufbau beschrieben.

3.1 Laserinduzierte Fluoreszenz

Allgemein versteht man unter Fluoreszenz die spinerlaubte spontane Emission von Strahlung aus einem vibronisch angeregten Zustand in einen elektronisch tieferliegenden vibronischen Zustand. Man unterscheidet zwischen resonanter und nicht-resonanter LIF. Bei ersterer erfolgen Anregung und Detektion der Fluoreszenz bei derselben Wellenlänge, bei der nicht-resonanten LIF wird die im Vergleich zur Anregung rotverschobene Strahlung detektiert. Letztere Methode hat den praktischen Vorteil, dass Streustrahlung des Anregungslasers besser von der Fluoreszenzstrahlung abgetrennt werden kann.

Anhand eines Zwei-Niveau-Schemas (Abb. 3.1) können die Grundlagen der LIF qualitativ erklärt werden. Hier sind b_{12} und b_{21} Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster

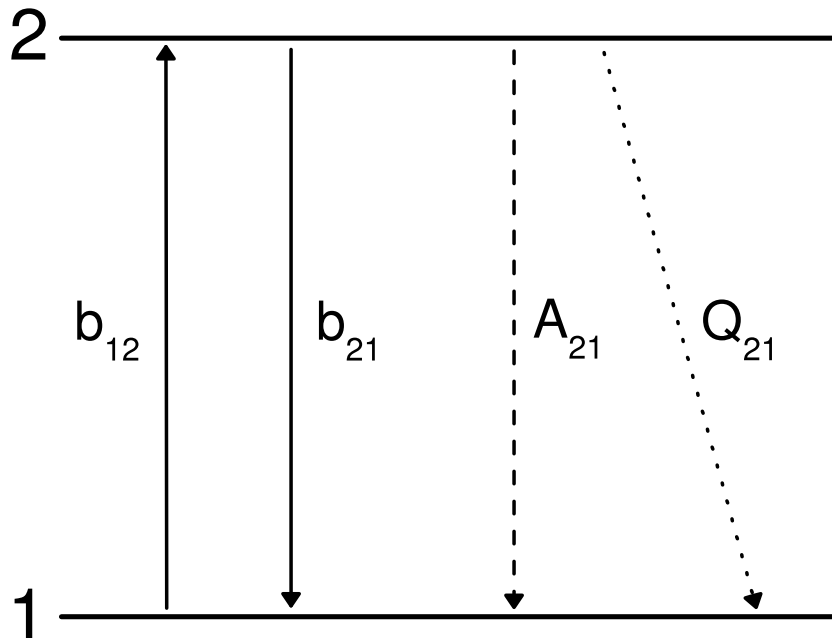


Abbildung 3.1: Zwei-Niveau-Schema mit den beteiligten Prozessen zur qualitativen Beschreibung der grundlegenden Zusammenhänge der laserinduzierten Fluoreszenz. Für Erläuterungen siehe Text.

Ordnung, die mit den Einstein-Koeffizienten für die Absorption bzw. induzierte Emission B_{ij} zusammenhängen:

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

I_ν ist die spektrale Intensität des eingestrahnten Laserlichts. In Abb. 3.1 ist A_{21} der Einstein-Koeffizient für die spontane Emission, Q_{21} ist eine Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung für die strahlungslosen Verlustprozesse (Quenchen).

Eine kinetische Betrachtung liefert für die Zeitabhängigkeit der Besetzungszahlen N_1 und N_2 den Ausdruck:

$$\frac{dN_1}{dt} = -\frac{dN_2}{dt} = -N_1b_{12} + N_2(b_{21} + A_{21} + Q_{21}). \quad (3.2)$$

Unter der Annahme, dass sich vor dem Anregungslaserpuls alle Moleküle im Grundzustand befinden und nach dem Laserpuls ein stationärer Zustand vorliegt, lässt sich für die Fluoreszenz-Intensität F die Beziehung

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

herleiten [5]. I_{sat} ist eine charakteristische spektrale Intensität, die über das Verhältnis von spontanen zu strahlungsinduzierten Prozessen definiert ist [5, 6]:

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

Aus Gl. 3.3 lassen sich zwei Grenzfälle ableiten:

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

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

Hieraus ist ersichtlich, dass eine hohe Intensität des Anregungslasers erstrebenswert ist. Dadurch wird die höchstmögliche Fluoreszenz-Intensität erreicht, zudem wirken sich Schwankungen in der Intensität des Anregungslasers nicht auf die detektierte Fluoreszenz-Intensität aus. Der Zusammenhang zur Badgaskonzentration und -identität ist durch Q_{21} gegeben: Höhere Badgaskonzentrationen sowie effizientere Quenchpartner führen jeweils zu einem größeren Wert für Q_{21} und damit zu einer größeren Sättigungsintensität.

Wird bei kinetischen Experimenten der Reaktand detektiert und im Verlaufe einer Reaktion ein Addukt gebildet, so kann eventuell durch das Licht des Anregungslasers dieses

Addukt photolysiert und damit die Konzentration des Reaktanden verfälscht werden. Eine hohe Strahlungsintensität des Anregungslasers unterstützt diesen Prozess. Durch eine Variation der Intensität der Strahlung des Anregungslasers sollte geprüft werden, ob solche Prozesse für das zu untersuchende System relevant sind.

In Gl. 3.3 ist die Fluoreszenz-Intensität zwar proportional zur Besetzungszahl des Grundzustands N_1 . Dieses einfache Modell kann jedoch nicht dazu herangezogen werden, um absolute Konzentrationen aus LIF-Experimenten zu gewinnen. In der vorliegenden Arbeit war dies jedoch nicht nötig, da unter Bedingungen erster bzw. pseudo-erster Ordnung gearbeitet wurde. Hier genügt die Kenntnis der Intensität I_t relativ zur Anfangsintensität $I_{t=0}$, woraus relative Konzentrationen berechnet werden können, was zur Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten in diesen Fällen ausreicht.

3.2 Experimenteller Aufbau

In der vorliegenden Arbeit wurden gepulste Experimente in quasi-statischen Reaktoren (Abb. 3.3 und 3.4) durchgeführt. Diese werden kontinuierlich von einer Gasmischung durchströmt, die den Vorläufer und eventuell zusätzlich einen Reaktionspartner hochverdünnt im Badgas enthält. Die Flussgeschwindigkeit der Mischung durch die Zelle wird dabei so eingestellt, dass sie langsam in Bezug auf die Zeitskala der Kinetik, jedoch schnell gegenüber der experimentellen Repetitionsrate ist. Dies soll eine Anreicherung von Reaktionsprodukten in der Zelle verhindern. Wird die Gasmischung gekühlt oder aufgeheizt, muss beachtet werden, dass die Thermalisierung der Gasmischung erst in der Reaktionszelle erfolgt. Der Fluss muss deshalb so gewählt werden, dass die Einstellung des thermischen Gleichgewichts erfolgen kann.

Im Folgenden soll der grundlegende Aufbau des Experiments beschrieben werden. Alle Details werden dann jeweils in den Kapiteln über die untersuchten Reaktionen angegeben.

Der experimentelle Aufbau ist in Abb. 3.2 gezeigt. Kern des Aufbaus ist die Zelle, in der die Reaktion untersucht wird. Die Strahlen des Photolyse- und Anregungslasers werden antiparallel koaxial durch Fenster durch die Zelle geführt. Senkrecht wird die Fluoreszenzstrahlung mit einem Photomultiplier detektiert, wobei durch geeignete Filter störendes Streulicht abgeschwächt wird. Nach Durchlaufen einer Verstärkereinheit (Stanford Research Systems, SR240) wird das elektronische Signal des Photomultipliers in einem Boxcar-Integrator (Stanford Research Systems, SR250) integriert, durch einen A/D-Wandler (Stanford Research Systems, SR245) digitalisiert und an den Messrechner weitergegeben.

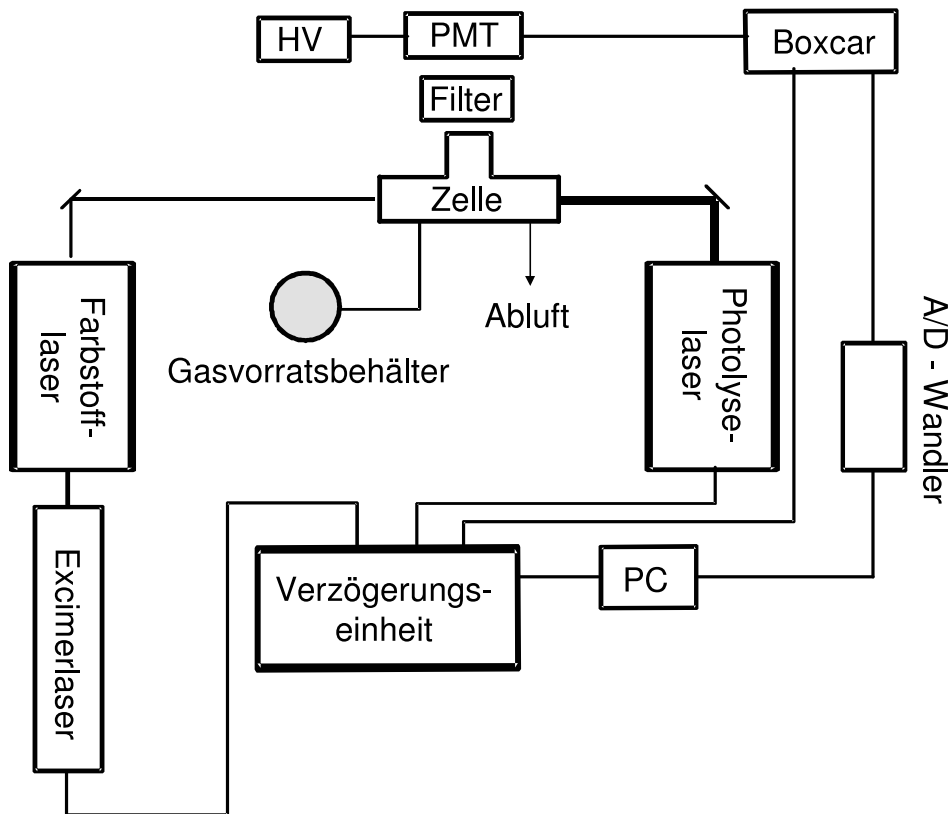


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau des Experiments.

Vom Messrechner aus erfolgt die Steuerung des Experiments mit Hilfe eines in unserer Arbeitsgruppe geschriebenen Labview-Messprogramms. Dabei wird eine digitale Verzögerungseinheit (Stanford Research Systems, DG535) angesprochen, welche die Zeitdifferenz zwischen den Pulsen von Photolyse- und Anregungslaser steuert. Durch Veränderung dieser Differenz um vom Experimentator frei wählbare Schritte kann eine Intensitäts-Zeit-Kurve aufgenommen werden, welche die Kinetik des zu untersuchenden Systems charakterisiert. Durch Mittelung mehrerer Experimente bei einem bestimmten Zeitversatz kann dabei das Signal-zu-Rausch-Verhältnis verbessert werden. Für eine weitergehende Beschreibung der elektronischen Steuerung des Experiments sei auf die Dissertation von Nasterlack [7] verwiesen.

Als Photolyselaser kamen in dieser Arbeit mit Fluor passivierte Excimerlaser (Lambda Physik, Compex 102) zum Einsatz. Je nach Anforderung konnten durch Variation der Gasmischung verschiedene Photolysewellenlängen realisiert werden (ArF: 193 nm, KrF: 248 nm, XeF: 351 nm). Als Anregungslaser diente ein Farbstofflaser (Lambda Phy-

3. Experimentelle Grundlagen

sik, ScanMate 2E), der von einem XeCl-Excimerlaser (Lambda Physik, Compex 102) bei 308 nm optisch gepumpt wurde. Durch den Einsatz unterschiedlicher Laserfarbstoffe konnte die Fluoreszenz-Anregungswellenlänge je nach Bedarf über einen breiten Wellenlängenbereich variiert werden.

Die experimentellen Bedingungen in der vorliegenden Arbeit erstreckten sich über einen relativ großen Parameterbereich (Temperatur: 250 - 485 K; Druck: 30 mbar - 50 bar). Die Anforderungen an die Zellen für Bedingungen ober- und unterhalb Zimmertemperatur bzw. Atmosphärendruck sind sehr unterschiedlich, weshalb je nach gewählten Reaktionsbedingungen auf unterschiedliche Zellen zurückgegriffen wurde.

3.2.1 Experimente unter Hochdruckbedingungen

Die Zelle für Hochdruck-Hochtemperaturexperimente wurde ausführlich in der Arbeit von Striebel [6] beschrieben. In der vorliegenden Arbeit soll deshalb nur verkürzt auf ihre Eigenschaften eingegangen werden. Eine schematische Zeichnung der Zelle findet sich in Abb. 3.3. Die Zelle ist für Temperaturen von Zimmertemperatur bis 1000 K und

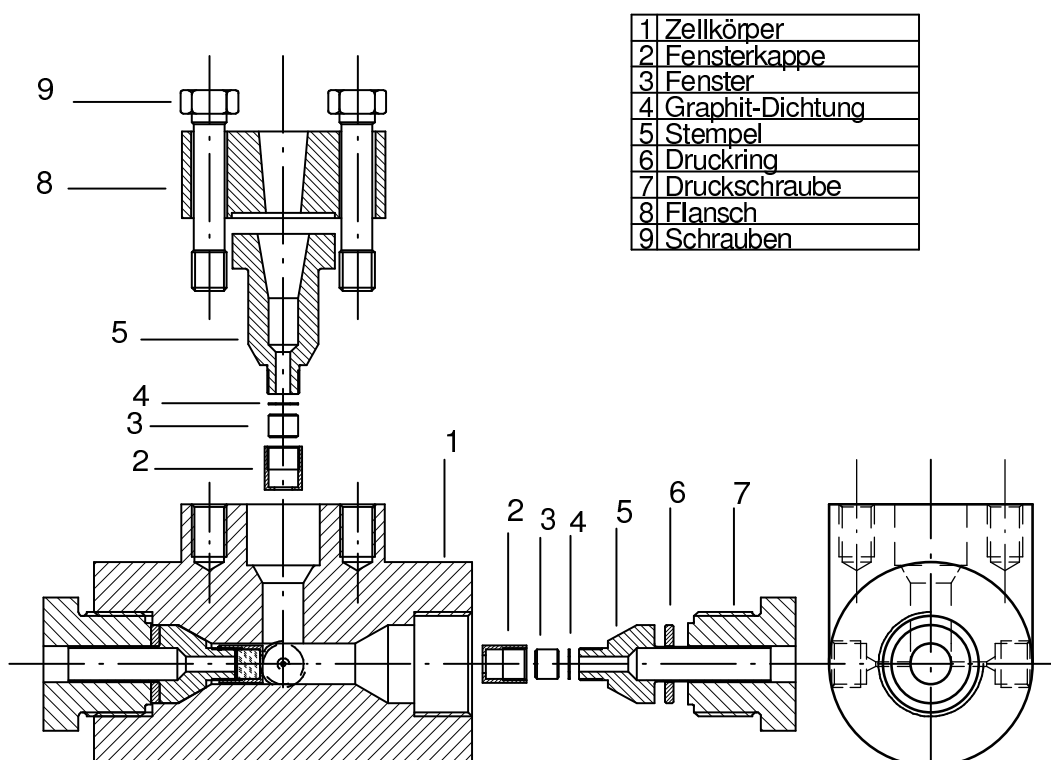


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau der heizbaren Hochdruckzelle (entnommen aus Ref. [6]).

Drücke zwischen 1 und 1000 bar ausgelegt. Sie besteht aus hochwarmfestem Stahl (RGT 601) und besitzt drei T-förmig angeordnete Bohrungen. In diese sind Stempel mit Hochdruckfenstern (Suprasil I, Heraeus, Durchmesser und Dicke 10 mm) eingelassen. Durch diese werden in axialer Richtung die Strahlen des Photolyse- und Anregungslasers geführt. Senkrecht dazu wird die Fluoreszenzstrahlung eingesammelt. Senkrecht zu diesen drei Bohrungen sind zusätzlich in radialer Richtung zwei Bohrungen angebracht, wodurch die Zelle mit dem Gasversorgungssystem verbunden ist. Das Zellvolumen beträgt ca. $1,5 \text{ cm}^3$, das Reaktionsvolumen ist durch das Profil des Photolyselasers gegeben und beträgt näherungsweise $0,2 \text{ cm}^3$. Der Mantel der Zelle ist mit einem Widerstandsheizdraht (Pyrolyn-M, $16 \Omega \text{ m}^{-1}$, Les Cables de Lyon) umgeben, der eine Aufheizung der Gasmischung in der Zelle erlaubt. Die Temperatur der Gasmischung wird im Fluss mit zwei NiCr-Ni-Thermoelementen gemessen, die direkt vor bzw. nach dem Reaktionsvolumen angebracht sind. Dies erlaubt eine sehr genaue Bestimmung der Gastemperatur. Der maximale Temperaturfehler ergibt sich aus der Differenz der beiden gemessenen Temperaturen.

Für Experimente unter Hochdruckbedingungen müssen die Gasmischungen vorher hergestellt werden, um eine vollständige Homogenisierung des Gemisches sicherzustellen. Die mit der Gasmischung präparierten Prüfgasflaschen werden über Hochdruckkapillaren (Nova Swiss, bis 1000 bar), Ventile und Verbinder (Nova Swiss, bis 1000 bar) mit der Hochdruckzelle verbunden. Die Messung und Regelung der Durchflussgeschwindigkeit erfolgt hinter der Zelle durch einen Masseflussregler (Bronkhorst, F-231M-FAC-33-P), der Druck wird mit einem Druckaufnehmer (Tecsis, 0 - 600 bar) gemessen.

3.2.2 Experimente unter Niederdruckbedingungen

Die kühlbare Niederdruckzelle wurde im Rahmen der Arbeit von Nasterlack [7] konstruiert und dort beschrieben. Eine schematische Zeichnung ist in Abb. 3.4 dargestellt. Die Zelle besteht aus Edelstahl (Typ 1.4301) und ist zylinderförmig aufgebaut mit einer Länge von 23 cm und einem Zellvolumen von 640 cm^3 . Sie besitzt drei T-förmig angeordnete Fenster. Durch die beiden Fenster in axialer Richtung werden die Strahlen des Photolyse- bzw. Anregungslasers geführt. Senkrecht dazu wird die Fluoreszenz detektiert. Das Fenster, durch das die Strahlung des Photolyselasers eintritt, besteht aus Quarzglas (Suprasil, Heraeus), die beiden anderen Fenster besitzen eine Antireflexbeschichtung (BBAR 248 - 400, Laser Components) zur Minimierung der Streustrahlung. Die Zelle ist in einen Kühlmantel eingelassen, der mit flüssigem Stickstoff durchspült werden kann. Bevor die Gasmischung das Reaktionsvolumen erreicht, durchläuft sie ei-

3. Experimentelle Grundlagen

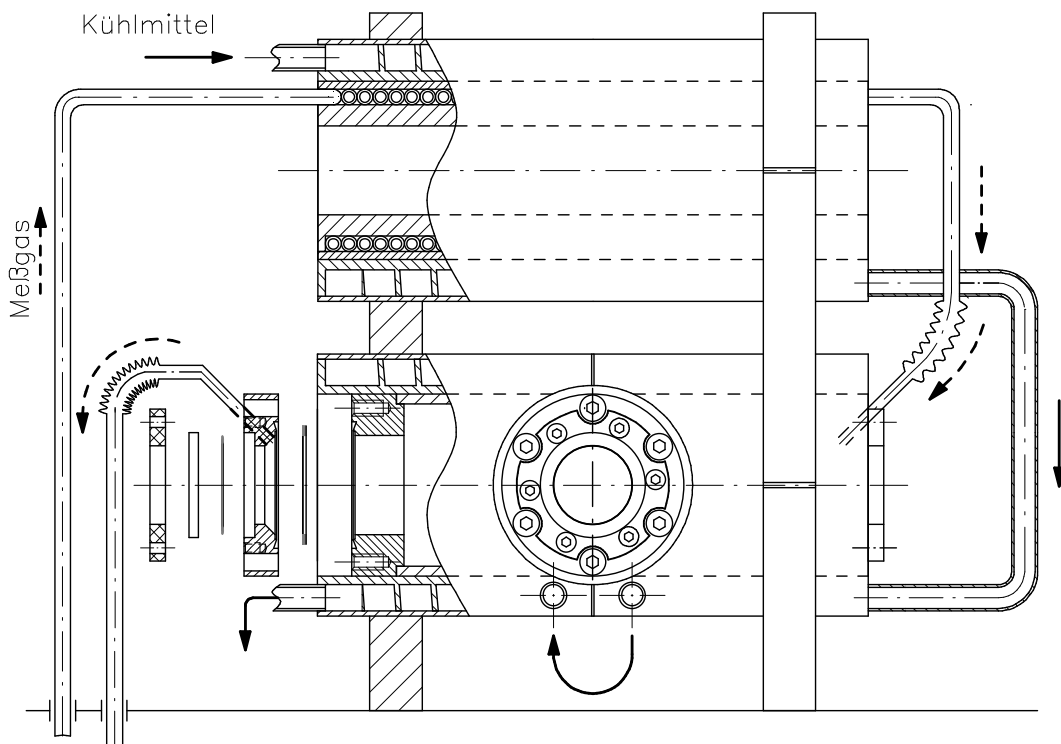


Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau der kühlbaren Niederdruckzelle (entnommen aus Ref. [7]).

ne Vorkühlung, die aus helikal angeordneten Kupferkapillaren besteht und ebenfalls von einem Kühlmantel umgeben ist. Die gesamte Zelle ist in einen Topf eingelassen, der zur Vermeidung von Kondensation von Wasser auf den Zellfenstern und zur Verbesserung der thermischen Isolierung auf Drücke von ca. 10^{-1} mbar evakuiert werden kann. Die Gas-temperatur wird im Fluss durch zwei NiCr-Ni-Thermoelemente gemessen. Diese sind am Ein- und Ausgang der Zelle angebracht. Die Einstellung des Gasdrucks in der Zelle erfolgt mit Hilfe eines Drosselventils (MKS Typ 263B). Dieses befindet sich zwischen der Zelle und einer Drehschieberpumpe (Vacuubrand, RD4, $4,3 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$). Das Ventil wird elektronisch durch einen Druckregler (MKS Druckregler Typ 651C) gesteuert. Der Druck wird mit einem Kapazitätsmanometer gemessen (MKS Baratron 626 AX, 0,1 - 1000 mbar).

Für die Experimente unter Niederdruckbedingungen kann die Herstellung der Gas-mischung *in situ* erfolgen. Dazu werden Prüfgasflaschen mit vorher zubereiteten Mischungen von Vorläufermolekül bzw. Reaktionspartner jeweils verdünnt im Badgas zusammen mit einer Badgasflasche jeweils separat mit kalibrierten Masseflussreglern (MKS, 1259C (200 sccm) und 1179B (5000 sccm)) über KF-16-Wellschläuche (Kleinflansch mit 16 mm Durchmesser) verbunden. Die Flussgeschwindigkeiten können über ein Steuergerät (MKS

647C) kontrolliert werden. Dies erlaubt eine Änderung des Gesamtflusses sowie der relativen Konzentrationen bei vorgegebenem Gesamtdruck.

3.2.3 Herstellung der Gasmischungen

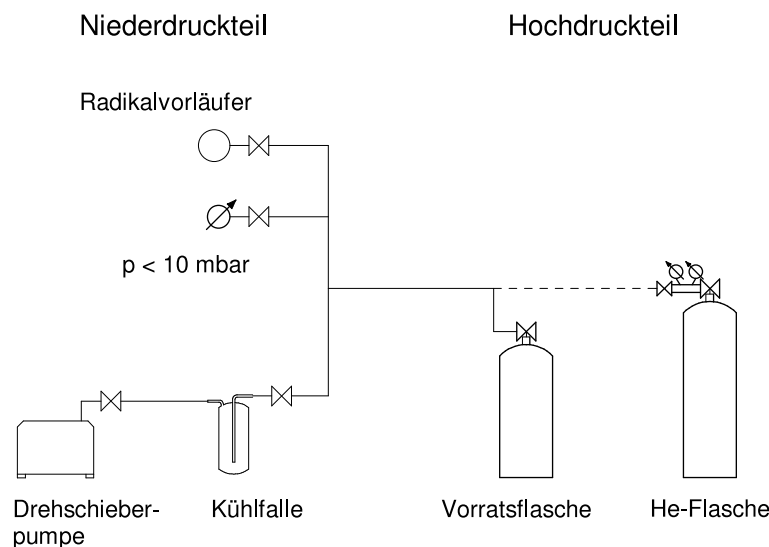


Abbildung 3.5: Schematischer Aufbau des Gasmischsystems (entnommen aus Ref. [8]).

Die Gasmischungen wurden in einem Mischsystem hergestellt, das schematisch in Abb. 3.5 gezeigt ist. Es untergliedert sich in einen Hoch- und Niederdruckarbeitsteil. Kern des Niederdruckteils ist ein Aluminiumrohr mit verschiedenen KF-16-Anschlüssen. Zur Herstellung der Gasmischungen wurde zunächst die Vorrats- bzw. Prüfgasflasche (Messer Griesheim, 40 l, 300 bar) mit Hilfe einer Drehschieberpumpe (Vacuubrand RD4, $4,3 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$) auf einen Druck von weniger als 10^{-2} mbar evakuiert. Die Druckmessung erfolgte hierbei mit Kapazitätsmanometern (Pfeiffer Compact, CMR 262, 0,1 - 100 mbar bzw. CMR 263, 0,01 - 10 mbar). Danach wurde das Ventil zur Pumpe geschlossen und die gewünschte Menge an Vorläufer in die Vorratsflasche eingefüllt. Bei Bedarf wurde anschließend noch ein Reaktionspartner zugegeben. Danach wurde die Vorratsflasche an den Hochdruckteil angeschlossen, wo diese mit dem Badgas (in dieser Arbeit ausschließlich Helium) befüllt wurde.

Nach ihrer Herstellung wurden die Gasmischungen mindestens 12 Stunden stehen gelassen, um eine homogene Durchmischung sicherzustellen. Diese in unserer Arbeitsgruppe etablierte Vorgehensweise wurde in jüngerer Vergangenheit bezüglich der Homogenität der Gasmischung in Frage gestellt [9]. An dieser Stelle sei angemerkt, dass bei Durchführung der Experimente der $\text{NCN} + \text{NO}$ -Reaktion unter Bedingungen pseudo-erster Ord-

nung keine Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung vom Füllgrad der Prüfgasflasche festgestellt werden konnte. Dies ist ein starker Hinweis darauf, dass die hergestellten Gasmischungen zum Zeitpunkt der Experimente homogen waren.

3.3 Fehlerbetrachtung

Bei der Durchführung kinetischer Experimente in quasi-statischen Reaktoren mit LIF als Detektionstechnik können eine Vielzahl von systematischen Fehlerquellen auftreten, die im Folgenden kurz diskutiert werden sollen. Zunächst besteht bei gepulsten Experimenten die Gefahr, dass sich Reaktionsprodukte in der Zelle anreichern und so die Messung beeinträchtigen. Dies sollte durch eine Variation des Gasflusses geprüft werden, was keine Auswirkungen auf die beobachteten Signale haben sollte. Des Weiteren muss beachtet werden, dass in solchen Experimenten meist sehr reaktive Radikale untersucht werden. Will man unimolekulare oder Reaktionen pseudo-erster Ordnung von Radikalen untersuchen, müssen störende bimolekulare Reaktionen (Radikal-Radikal- und Radikal-Vorläufer-Reaktionen) weitestgehend unterdrückt werden. Dies kann durch Variation der Vorläuferkonzentration und der Fluenz des Photolyselasers überprüft werden: Die Geschwindigkeitskonstante erster bzw. pseudo-erster Ordnung sollte unabhängig von einer Variation dieser Parameter sein. Ist dies der Fall, sind zudem eventuelle Verunreinigungen im Vorläufer vernachlässigbar. Bei der Untersuchung bimolekularer Reaktionen unter Bedingungen pseudo-erster Ordnung entsteht ein großer Fehler durch die Unsicherheit in der Konzentration des Überschusspartners. Soll die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten bestimmt werden, entsteht ein Fehler durch eine ungenaue Temperaturmessung. Dieser ist in den Experimenten in der vorliegenden Arbeit durch die Temperaturdifferenz der Gasmischung an den beiden Thermoelementen am Ein- und Ausgang der Zelle gegeben.

Die kombinierten Auswirkungen aller Fehler auf die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten lassen sich schwer quantifizieren, ein mittlerer Fehler von 30 % scheint aber eine sinnvolle Annahme zu sein.

4 Theoretische Grundlagen

4.1 Statistische Theorien unimolekularer Reaktionen

Eine unimolekulare Reaktion¹ $A \longrightarrow$ Produkte besitzt das differentielle Geschwindigkeitsgesetz

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

mit der Geschwindigkeitskonstanten $k = k(T, P)$, die von Temperatur T und Druck P abhängt. Ziele einer theoretischen Beschreibung ist die Berechnung der Druck- und Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten $k(T, P)$ und im Falle der Bildung mehrerer Reaktionsprodukte die Vorhersage des Verzweigungsverhältnisses und der Produktausbeuten.

Die Grundlage für das heutige Verständnis unimolekularer und Rekombinationsreaktionen lieferte Lindemann im Jahre 1922 [10]:



Lindemanns Idee war es, Aktivierung/Desaktivierung und Reaktion *zeitlich* zu trennen. Dazu nahm er an, dass ein Molekül A die zur Reaktion benötigte Energie durch einen Stoß mit den Badgasatomen oder -molekülen M aufnimmt ($R_{4.1}$). Das angeregte Molekül A^* kann entweder durch Stöße wieder desaktiviert werden ($R_{4.2}$) oder zu Produkten reagieren ($R_{4.3}$).

Mit diesem einfachen Modell lässt sich die Druckabhängigkeit der experimentell gefundenen Geschwindigkeitskonstanten qualitativ bereits richtig beschreiben: Bei geringem Badgasdruck ist $k(T, P)$ proportional zum Druck (Niederdruckbereich), bei hohem Druck ist $k(T, P)$ druckunabhängig (Hochdruckbereich). Die entsprechende doppeltlogarith-

¹Für Assoziationsreaktionen sind die Beziehungen über das detaillierte Gleichgewicht mit den hier angegebenen Gleichungen verknüpft

mische Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten gegen den Badgasdruck bzw. die Badgaskonzentration wird Falloffkurve genannt. Quantitativ ergeben sich für die Falloffkurve nach dem Lindemann-Modell erhebliche Abweichungen zum Experiment [11]: Der Übergang vom Nieder- zum Hochdruckgrenzwert wird im Vergleich zum Experiment bei deutlich zu hohen Drücken vorausgesagt. Grund dafür ist zum einen die falsche, physikalisch unsinnige Annahme starker Stöße für die Aktivierung und Desaktivierung, zum anderen hängt die Geschwindigkeitskonstante für den Prozess $R_{4,3}$ von der inneren Energie E sowie eventuell von der Drehimpulsquantenzahl J des Moleküls A ab.

Eine realistischere Beschreibung von unimolekularen und Assoziationsreaktionen erfordert die adäquate Behandlung von reaktiven und stoßinduzierten Prozessen. Um diese Effekte bei der Berechnung der thermischen Geschwindigkeitskonstanten $k(T, P)$ zu berücksichtigen, muss die sog. Mastergleichung gelöst werden.

4.1.1 Mastergleichung

In der Reaktionskinetik ist die Mastergleichung ein System gekoppelter Differentialgleichungen, welche die Population und Depopulation von Molekülzuständen durch Stöße und reaktive Prozesse beschreiben:

$$\frac{dn_k}{dt} = \sum_l (p_{kl}n_l - p_{lk}n_k) \quad (4.2)$$

Hierbei sind n_k und n_l die Besetzungszahlen der Zustände k und l , p_{kl} ist die Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit, dass ein Übergang von l nach k stattfindet. Das Produkt $p_{kl}n_l$ ist die Geschwindigkeit dieses Übergangs. Analoges gilt für p_{lk} bzw. $p_{lk}n_k$. Da für chemisch relevante Systeme die Zahl der Molekülzustände zu groß ist, um sie in der Mastergleichung individuell zu berücksichtigen, werden in der Praxis Zustände im Energiebereich $E \dots E + dE$ zusammengefasst. Die nachfolgenden Formulierungen der Mastergleichung beziehen sich alle auf diesen Fall. Hier und in den folgenden Kapiteln wird die Abhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeiten von der Drehimpulsquantenzahl J vernachlässigt und stattdessen nur die eindimensionale energieabhängige Form betrachtet.

4.1.1.1 Thermischer Zerfall

Das grundlegende Schema für den thermischen Zerfall entspricht dem des Lindemann-Modells ($R_{4,1}$ - $R_{4,3}$) mit der Erweiterung, dass in der Mastergleichung die Molekülanregung energieaufgelöst betrachtet wird (Abb. 4.1). Die Mastergleichung kann für diesen

Fall wie folgt formuliert werden:

$$\frac{dn(E)}{dt} = \omega \int_0^\infty P(E, E')n(E')dE' - \omega n(E) - \sum_{i=1}^N k_i(E)n(E). \quad (4.3)$$

In Gl. 4.3 ist $n(E)dE$ die Konzentration des Reaktanden mit einer Energie zwischen E und $E + dE$. Die einzelnen Terme beschreiben nacheinander die Population und Depopulation von Zuständen im Energiebereich E und $E + dE$ durch Stöße, sowie die Depopulation über N Reaktionskanäle. Im ersten Term ist ω die druckabhängige Stoßzahl des Reaktanden mit dem Badgas M und $P(E, E')$ die Wahrscheinlichkeit für den Stoßübergang von E' nach E . Da $P(E, E')$ auf eins normiert ist, tritt diese Größe im nächsten Term, der die Depopulation von $n(E)$ beschreibt, nicht auf. Im letzten Term ist $k_i(E)$ die spezifische (energieabhängige) Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion über den i -ten Reaktionskanal.

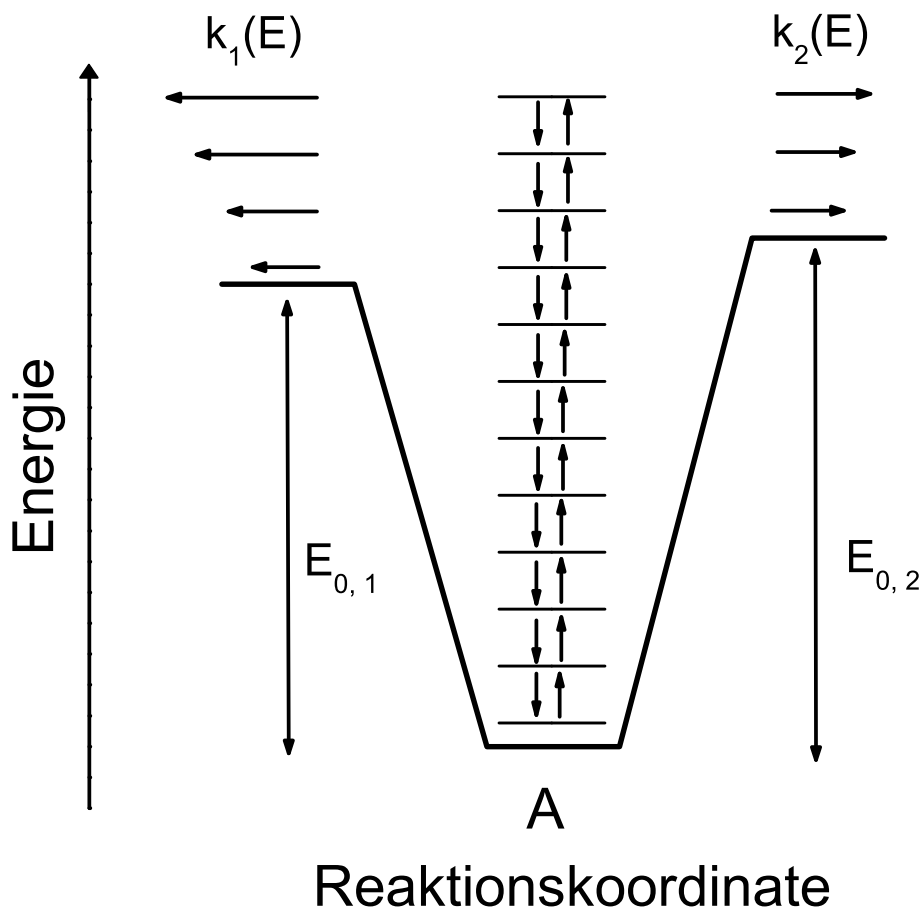


Abbildung 4.1: Schematisches Potentialdiagramm mit den einzelnen Bilanztermen für eine thermische Mastergleichung. Siehe Text für weitere Erklärungen.

Zur Lösung wird Gl. 4.3 zweckmäßigerweise diskretisiert in Matrixschreibweise formuliert:

$$\frac{d\vec{n}}{dt} = [\omega (\mathbf{P} - \mathbf{I}) - \mathbf{K}] \vec{n} = \mathbf{A}\vec{n}. \quad (4.4)$$

Hier ist \vec{n} ein Spaltenvektor mit den einzelnen Populationen $n(E)$. Die Matrizen \mathbf{P} und \mathbf{K} beinhalten die einzelnen Stoßübergangswahrscheinlichkeiten bzw. spezifischen Geschwindigkeitskonstanten, \mathbf{I} ist die Einheitsmatrix. Diese Matrizen werden zusammen mit der skalaren Größe ω in der Matrix \mathbf{A} zusammengefasst. Man erhält als Lösung für die zeitliche Entwicklung des Populationsvektors $\vec{n}(t)$ [11]:

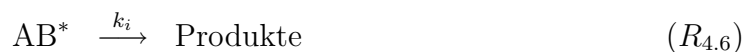
$$\vec{n}(t) = \mathbf{U} \exp(\Lambda t) \mathbf{U}^{-1} \vec{n}(t=0). \quad (4.5)$$

\mathbf{U} ist die Matrix mit den rechten Eigenvektoren von \mathbf{A} , \mathbf{U}^{-1} die dazu inverse Matrix, Λ ist eine Diagonalmatrix mit den Eigenwerten λ_i der Matrix \mathbf{A} . Es kann gezeigt werden [11, 12], dass die thermische Geschwindigkeitskonstante $k(T, P)$ bei hinreichend großer Separation der Eigenwerte dem Betrag des größten Eigenwerts λ_1 entspricht:²

$$k(T, P) = |\lambda_1|. \quad (4.6)$$

4.1.1.2 Komplexbildende bimolekulare Reaktionen

Eine komplexbildende bimolekulare (\equiv chemisch aktivierte) Reaktion ist durch das Reaktionsschema



charakterisiert. Durch bimolekulare Reaktion von A und B entsteht ein energetisch angeregter Komplex AB^* ($R_{4.4}$), der entweder durch Stöße stabilisiert werden ($R_{4.5}$), zurück zu den Edukten ($R_{-4.4}$) oder zu Produkten ($R_{4.6}$) reagieren kann. In Abb. 4.2 sind die mikroskopischen Vorgänge für $R_{4.4} - R_{4.6}$ schematisch dargestellt mit der Vereinfachung, dass nur ein einziges bimolekulares Produktpaar C + D gebildet werden kann. Im Gegensatz zu einer thermischen Reaktion wird bei einer komplexbildenden bimolekularen Reaktion der Reaktand AB durch chemische Reaktion gebildet. Dieser besitzt dadurch eine im All-

²Alle Eigenwerte von \mathbf{A} sind negativ.

gemeinen nicht-thermische Energieverteilung, was eine im Gegensatz zur Reaktion unter thermischen Bedingungen veränderte Geschwindigkeitskonstante für die unimolekularen Reaktionen von AB zur Folge haben kann.

Bevor die Mastergleichung für dieses Problem formuliert wird, soll eine formalkinetische Betrachtung erfolgen. Die differentiellen Geschwindigkeitsgesetze für $R_{4.4}$ - $R_{4.6}$ mit der Vereinfachung, dass nur ein einziges bimolekulares Produktpaar C + D gebildet wird (d.h. $i = 2$ in $R_{4.6}$), lauten:

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = -k_1[A][B] + k_{-1}[AB^*] \quad (4.7)$$

$$\frac{d[AB^*]}{dt} = k_1[A][B] - (k_{-1} + k_2 + k_{\text{stab}})[AB^*] + k_{\text{akt}}[AB] \quad (4.8)$$

$$\frac{d[AB]}{dt} = k_{\text{stab}}[AB^*] - k_{\text{akt}}[AB] \quad (4.9)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt} = k_2[AB^*] \quad (4.10)$$

Innerhalb dieses Formalismus stellen k_{akt} und k_{stab} druckabhängige Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung für die Stoßaktivierung und -desaktivierung dar.

Eine wichtige Rolle spielt die Konkurrenz zwischen Stoßstabilisierung und Reaktion. Zwei Grenzfällen kommt hierbei besondere Bedeutung zu [13], dem Langzeitverhalten und dem zwischenzeitlichen quasistationären Regime.

Langzeitverhalten In diesem Fall sind sowohl AB^* als auch AB in einem quasistationären Zustand. Mit der Voraussetzung $d[AB]/dt = d[AB^*]/dt = 0$ ergibt sich:

$$k_{\text{akt}}[AB] = k_{\text{stab}}[AB^*] \quad (4.11)$$

und damit

$$\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[C]}{dt}. \quad (4.12)$$

Für diesen Fall lässt sich somit keine Aussage über die Konkurrenz von Stoßstabilisierung und Reaktion treffen.

Zwischenzeitliches quasistationäres Regime Hier ist nur AB^* , nicht aber AB in einem quasistationären Zustand. Mit $d[AB^*]/dt = 0$ und den Anfangsbedingungen $[A] = [A]_0$, $[B] = [B]_0$ und $[AB]_0 = [AB^*]_0 = [C]_0 = [D]_0 = 0$ muss für frühe Reaktionszeiten

$$k_{\text{akt}}[AB] \ll k_{\text{stab}}[AB^*] \quad (4.13)$$

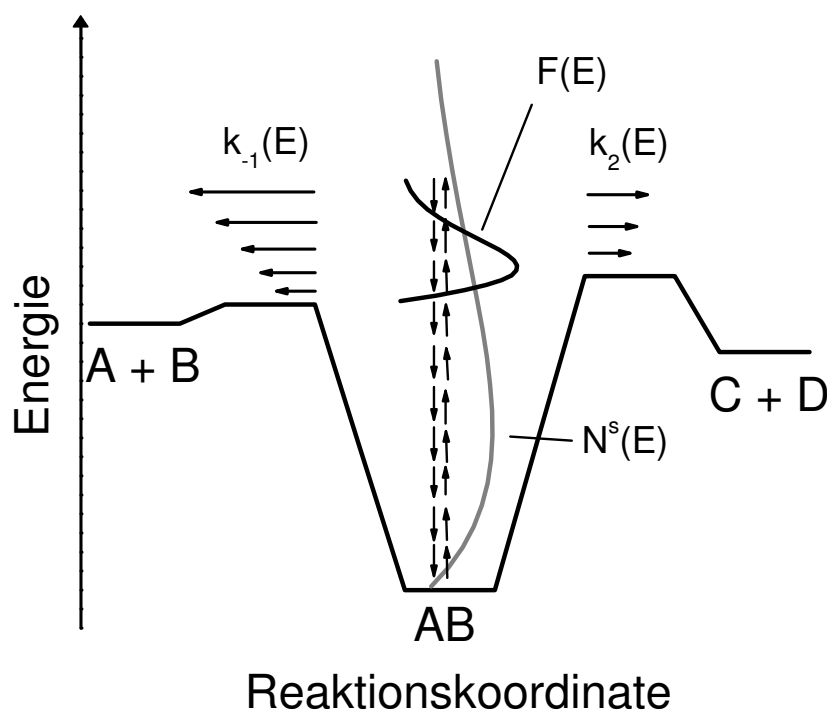


Abbildung 4.2: Schematisches Potentialdiagramm mit den einzelnen Bilanztermen der Mastergleichung für einen chemisch aktivierten Prozess. Siehe Text für weitere Erklärungen.

gelten. Dadurch ergibt sich für die stationäre Konzentration $[AB^*]$ (vgl. Gl. 4.8):

$$[AB^*] = \frac{k_1[A][B]}{k_{-1} + k_2 + k_{\text{stab}}}. \quad (4.14)$$

Unter diesen Bedingungen kann für $d[A]/dt$ geschrieben werden:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_{\text{obs}}[A][B] \quad (4.15)$$

mit

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_2 + k_{\text{stab}}}{k_{-1} + k_2 + k_{\text{stab}}} k_1. \quad (4.16)$$

Die experimentell beobachtete Geschwindigkeitskonstante k_{obs} ist danach das Produkt aus einem druckabhängigen Ausbeutefaktor und der druckunabhängigen Geschwindigkeitskonstanten k_1 . Hierbei ist k_1 die Geschwindigkeitskonstante für den Einfangprozess

(Capture Rate Constant) $A + B$ und entspricht ihrem thermischen Hochdruckgrenzwert.

Für genügend hohe Drücke sind stoßinduzierte Prozesse viel schneller als reaktive ($k_{\text{stab}} \gg k_{-1}, k_2$) und man erhält aus Gl. 4.16:

$$k_{\text{obs}, \infty} = k_1. \quad (4.17)$$

Die beobachtete Geschwindigkeitskonstante k_{obs} entspricht in diesem Fall genau der Geschwindigkeitskonstanten des Einfangprozesses.

Im Niederdruckgrenzfall gilt umgekehrt $k_{\text{stab}} \ll k_{-1}, k_2$, und Gl. 4.16 wird zu

$$k_{\text{obs}, 0} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \quad (4.18)$$

mit der druckunabhängigen Niederdruckgeschwindigkeitskonstanten $k_{\text{obs}, 0}$. Je nach absolutem Wert der Geschwindigkeitskonstanten k_2 und ihrem Verhältnis zu k_{-1} bewegt sich $k_{\text{obs}, 0}$ damit zwischen 0 und $k_{\text{obs}, \infty}$. Für $k_2 \rightarrow 0$ hat man es mit einer einfachen Rekombinationsreaktion zu tun, während es sich für den Fall $k_2 \gg k_{-1}$ quasi um eine "direkte" bimolekulare Reaktion $A + B \rightarrow C + D$ handelt.

Im Hoch- und Niederdruckgrenzfall existieren für k_{obs} zudem analytische Ausdrücke [14]. Darauf wird in Kap. 7 eingegangen.

Mastergleichung Die Mastergleichung für eine komplexbildende bimolekulare Reaktion kann anhand $R_{4.4}$ - $R_{4.6}$ wie folgt formuliert werden:

$$\begin{aligned} \frac{dn_{\text{AB}}(E)}{dt} = R_1 F(E) + \omega \int_0^\infty P(E, E') n_{\text{AB}}(E') dE' - \omega n_{\text{AB}}(E) \\ - k_{-1}(E) n_{\text{AB}}(E) - k_2(E) n_{\text{AB}}(E). \end{aligned} \quad (4.19)$$

Im Unterschied zur thermischen Mastergleichung wird hier im ersten Term die Bildung von AB durch chemische Reaktion berücksichtigt. Die Größe $R_1 = k_{-1} K_c n_A n_B$ beschreibt die Geschwindigkeit der Bildung von AB aus den Reaktanden A und B, die in den Konzentrationen n_A und n_B vorliegen, und $F(E)$ ist die auf eins normierte energetische Anfangsverteilung von AB. Letztere ist eine verschobene Boltzmannverteilung und berechnet sich zu [11, 15]

$$F(E) = \frac{W(E - E_{0,1}) \exp\left(-\frac{E - E_{0,1}}{k_B T}\right)}{\int_{E_{0,1}}^\infty W(\epsilon - E_{0,1}) \exp\left(-\frac{\epsilon - E_{0,1}}{k_B T}\right) d\epsilon} \quad (4.20)$$

mit der Summe der Zustände $W(E - E_{0,1})$ des Übergangszustands für die Reaktion $A + B \rightarrow AB$ relativ zur Schwellenenergie $E_{0,1}$ der Rückreaktion $AB \rightarrow A + B$. Die übrige Nomenklatur in 4.19 ist analog zu der in der thermischen Mastergleichung (Gl. 4.3).

Unter Annahme eines quasistationären Zustands für AB ist $dn_{AB}(E)/dt = 0$, die Mastergleichung (Gl. 4.19) lässt sich dann vorteilhaft in Matrixschreibweise formulieren:

$$R_1 \vec{F} = (\omega (\mathbf{I} - \mathbf{P}) + \mathbf{K}_{-1} + \mathbf{K}_2) \vec{N}^s \equiv \mathbf{J} \vec{N}^s. \quad (4.21)$$

Die Matrizen- und Vektorsymbole korrespondieren mit den skalaren Größen aus Gl. 4.19, \mathbf{I} ist die Einheitsmatrix. Der Vektor für die quasistationäre energetische Verteilung \vec{N}^s ergibt sich demnach zu:

$$\vec{N}^s = R_1 \mathbf{J}^{-1} \vec{F}. \quad (4.22)$$

Aus \vec{N}^s erhält man die quasistationären Populationen $n^s(E_i; T, P)$, die parametrisch von Druck und Temperatur abhängen.

Um aus der Lösung der Mastergleichung die Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{obs}}(T, P)$ zu berechnen, ist es vorteilhaft, zunächst Reaktionsgeschwindigkeiten für die Rückreaktion D_{-1} , Vorwärtsreaktion D_2 sowie für die Stoßstabilisierung S zu definieren:

$$D_{-1} = \int_0^\infty k_{-1}(E) n^s(E; T, P) dE \quad (4.23)$$

$$D_2 = \int_0^\infty k_2(E) n^s(E; T, P) dE. \quad (4.24)$$

Wegen der Annahme von Quasistationarität für AB^* muss $R_1 = D_{-1} + D_2 + S$ gelten. Damit kann S aus der Beziehung

$$S = R_1 - D_{-1} - D_2 \quad (4.25)$$

berechnet werden.

Werden nicht die individuellen Geschwindigkeitskonstanten $k_{-1}(T, P)$ und $k_2(T, P)$ benötigt, so muss die Verteilungsfunktion $n^s(E; T, P)$ nicht auf eins normiert sein. Der Grund dafür ist, dass dann nicht die absoluten Werte von D_{-1} , D_2 , und S , sondern nur die Verhältnisse D_i/R_1 bzw. S/R_1 bekannt sein müssen. Gl. 4.16 kann unter Berücksichtigung von D_{-1} , D_2 und S wie folgt umgeschrieben werden:

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_2 + k_{\text{stab}}}{k_{-1} + k_2 + k_{\text{stab}}} k_1 = \frac{D_2 + S}{D_{-1} + D_2 + S} k_1. \quad (4.26)$$

Im Ausbeutefaktor kürzt sich R_1 heraus, weshalb in Gl. 4.21 durch R_1 dividiert werden kann und man so das Verhältnis \vec{N}^s/R_1 erhält.

An dieser Stelle sollen noch einige Anmerkungen zur Quasistationaritätsbedingung ($dn_{AB}(E)/dt = 0$) gemacht werden. In vielen experimentellen Untersuchungen (siehe z.B. Ref. [16, 17, 18, 19]) wurde festgestellt, dass das Verhältnis zwischen Reaktion und Stoßstabilisierung D/S auf der Zeitskala des Experiments ein konstantes Verhältnis annimmt. Dies entspricht genau dem Vorhandensein eines zwischenzeitlichen quasistationären Regimes, in dem die Stoßaktivierung von AB vernachlässigt werden kann. Praktisch wird dies in der Mastergleichung (Gl. 4.19) durch die Verwendung einer unteren absorbierenden Barriere [11] berücksichtigt. Dazu wird eine Energie E_{abs} definiert, die üblicherweise unterhalb der niedrigsten Schwellenenergie der Reaktionskanäle von AB liegt [11]. Moleküle, die sich energetisch oberhalb E_{abs} befinden, können durch Stöße zwar unter dieses Niveau stabilisiert werden. Die Wahrscheinlichkeit für einen Aufwärtsstoß für Moleküle mit $E < E_{\text{abs}}$ ist hingegen null. Damit gelten Moleküle mit $E < E_{\text{abs}}$ als irreversibel stabilisiert (vgl. Gl. 4.13).

Es muss jedoch stets überprüft werden, ob die Benutzung einer unteren absorbierenden Barriere gerechtfertigt ist, d.h. ob man sich überhaupt im zwischenzeitlichen quasistationären Regime befindet. Schranz und Nordholm [16] verglichen die Lösung der zeitabhängigen Mastergleichung mit derjenigen für den stationären Fall. Dabei stellten sie fest, dass die zeitliche Entwicklung der Population von AB aus der Lösung der zeitabhängigen Mastergleichung in drei Bereiche unterteilt werden kann:

1. Eine Inkubationsphase, in der die Population von AB aufgebaut wird.
2. Ein zwischenzeitliches quasistationäres Regime von AB mit konstantem Verhältnis D/S .
3. Ein finaler quasistationärer Zustand (Langzeitverhalten), in dem das Stabilisierungsreservoir von AB aufgefüllt ist und die Stoßaktivierung von AB somit nicht mehr vernachlässigt werden kann.

Das Vorliegen des zwischenzeitlichen quasistationären Regimes (Fall 2) setzt eine Zeitskalenseparation der Eigenwerte, die aus der Lösung der zeitabhängigen Mastergleichung resultieren, von mindestens 3-4 Größenordnungen [16] voraus. In vielen Fällen kann diese Bedingung durch die Ungleichung

$$10 \frac{1}{|\lambda_F|} \ll t_{\text{obs}} \ll 0,1 \frac{1}{|\lambda_1|} \quad (4.27)$$

ausgedrückt werden [16]. Dabei ist λ_1 der betragsmäßig kleinste Eigenwert³ und entspricht bei hinreichend großer Separation der Eigenwerte der Geschwindigkeitskonstanten für die thermische Reaktion [12], λ_F ist der Eigenwert, der den Übergang von der Inkubationsphase zum zwischenzeitlichen quasistationären Regime beschreibt [16]. Der genaue Zeitbereich, innerhalb dessen ein zwischenzeitliches quasistationäres Regime existiert, hängt von den experimentellen Bedingungen (Druck, Temperatur, Ausgangsverteilung) ab. Allgemein verkleinert sich dieser Zeitbereich für steigende Temperaturen aufgrund der kleineren thermischen Lebensdauer des Komplexes. Gilt die Ungleichung 4.27 unter gegebenen Bedingungen nicht bzw. befindet man sich nicht im finalen quasistationären Zustand, so verliert die Mastergleichung in der Formulierung von Gl. 4.21 ihre Gültigkeit, stattdessen muss die Mastergleichung zeitabhängig gelöst werden.

4.1.1.3 Allgemeiner Fall

Im vorigen Kapitel wurden die Grenzen der Gültigkeit der stationären Lösung der Mastergleichung für chemisch aktivierte Systeme diskutiert. Es wurden Bedingungen aufgezeigt, unter denen die Mastergleichung zeitabhängig gelöst werden muss. Eine weitere Komplikation ergibt sich unter solchen Bedingungen häufig dadurch, dass mehrere Potentialminima (Isomere) gekoppelt sind, die sich auf der experimentellen Zeitskala ineinander umwandeln können. Dies muss in der Formulierung der Mastergleichung berücksichtigt werden. Die theoretische Beschreibung solcher Prozesse erfordert das Lösen der zeitabhängigen Mastergleichung unter Berücksichtigung dieser Potentialminima [20]:

$$\begin{aligned} \frac{dn_i(E)}{dt} = & R_{1,i}F_i(E) + \omega_i \int_0^\infty P_i(E, E')n_i(E')dE' - \omega_i n_i(E) \\ & - \sum_{j \neq i}^m k_{ji}(E)n_i(E) + \sum_{j \neq i}^m k_{ij}(E)n_j(E) - k_{-1i}(E)n_i(E) - \sum_{p=2}^{N_p+1} k_{pi}(E)n_i(E). \end{aligned} \quad (4.28)$$

In Gl. 4.28 ist $n_i(E)dE$ die Konzentration des i -ten Isomers mit einer Energie zwischen E und $E + dE$. Die einzelnen Terme beschreiben nacheinander die Bildung des Isomers i durch bimolekulare Reaktion, die Population und Depopulation von $n_i(E)dE$ durch Stöße, die Abreaktion zum und Bildung durch Isomer j , die Rückdissoziation zu den Edukten, sowie die Bildung von N_p bimolekularen Produkten. Die sonstigen Größen entsprechen denen in Gl. 4.3 und 4.19.

³Es gilt für alle Eigenwerte: $\lambda_i \leq 0$.

Lösungsansätze von Gl. 4.28 beruhen beispielsweise auf einer stochastischen Simulation durch Monte-Carlo-Methoden [21] bzw. auf Formulierung von Gl. 4.28 in Matrixschreibweise und Lösen des resultierenden Eigenwertproblems [22]. Die Berechnung thermischer Geschwindigkeitskonstanten aus der Lösung von Gl. 4.28 ist ein nichttriviales Problem. Es wurden in jüngerer Vergangenheit jedoch Methoden entwickelt, mit deren Hilfe man thermische Geschwindigkeitskonstanten für alle beteiligten Prozesse erhält [23]. Da im Rahmen der vorliegenden Arbeit keine zeitabhängigen Mastergleichungsrechnungen durchgeführt wurden, sei für weitergehende Informationen auf die zitierte Literatur verwiesen.

4.1.2 Stoßübergangswahrscheinlichkeiten

Zur Berücksichtigung des Stoßenergie transfers in der Mastergleichung benötigt man die Geschwindigkeitskonstante $Z(E, E')$ für diesen Prozess. In aller Regel wird $Z(E, E')$ faktorisiert in eine Stoßfrequenz ω und eine Stoßübergangswahrscheinlichkeit $P(E, E')$ [12]:

$$Z(E, E') = \omega P(E, E'). \quad (4.29)$$

Dies setzt voraus, dass ω keine Funktion der inneren Energie des Moleküls ist (siehe Ref. [12] für eine Diskussion über die Gültigkeit der Faktorisierung).

Die Stoßfrequenz ω wird in der Regel durch die Lennard-Jones-Stoßfrequenz ω_{LJ} angenähert:

$$\omega_{\text{LJ}} = N_A \Omega_{i-M}^{(2,2)*} \pi \sigma_{i-M}^2 \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu_{i-M}}} [M]. \quad (4.30)$$

Hier ist N_A die Avogadrokonstante, k_B die Boltzmannkonstante, T die Temperatur, σ_{i-M} und μ_{i-M} der Stoßdurchmesser bzw. die reduzierte Masse des Reaktand-Badgas-Stoßpaares i-M. Das reduzierte Stoßintegral $\Omega_{i-M}^{(2,2)*}$ [24] kann als Funktion der reduzierten Temperatur T^* anhand des empirischen Ausdrucks

$$\Omega_{i-M}^{(2,2)*}(T^*) = \frac{1,16145}{(T^*)^{0,14874}} + \frac{0,52487}{\exp(0,77320T^*)} + \frac{2,16178}{\exp(2,43787T^*)} \quad (4.31)$$

berechnet werden [25]. Die reduzierte Temperatur T^* ist mit der Lennard-Jones-Potentialtopftiefe ϵ_{i-M} über die Beziehung

$$T^* = \frac{k_B T}{\epsilon_{i-M}} \quad (4.32)$$

verknüpft. Die Lennard-Jones Parameter ϵ_{i-M} und σ_{i-M} lassen sich aus den Parametern der Stoßpartner über die Kombinationsregeln

$$\epsilon_{i-M} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_M} \quad (4.33)$$

$$\sigma_{i-M} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_M) \quad (4.34)$$

berechnen.

Die Stoßübergangswahrscheinlichkeit $P(E, E')$ ist eine Größe, die sich bis heute nur unzureichend charakterisieren lässt. Zur Form von $P(E, E')$ gibt es jedoch mit der Methode der kinetisch kontrollierten selektiven Ionisierung (KCSI) [26, 27] ein experimenteller Zugang. Auf theoretischer Seite kann $P(E, E')$ durch klassische und quasiklassische Trajektorienrechnungen abgeleitet werden [28]. Dies setzt jedoch eine akkurate Kenntnis der Potentialfläche für das Reaktand-Badgas-Stoßpaar über einen hinreichend großen Konfigurationsraum voraus. Auch mit dem Aufkommen immer schnellerer Computer ist es bis heute schwierig, mit quantenchemischen Methoden gleichermaßen chemische und physikalische (langreichweitige) Wechselwirkungen in akzeptabler Rechenzeit genügend genau zu beschreiben.

Die Ergebnisse von Mastergleichungsanalysen sind relativ unempfindlich bezüglich der Form von $P(E, E')$, da Details der Molekülpopulationen herausgemittelt werden. Eine größere Rolle als die explizite Form von $P(E, E')$ spielen die aus $P(E, E')$ abgeleiteten Momente: Die im Mittel pro Stoß übertragene Energie,

$$\langle \Delta E \rangle = \int_0^\infty (E' - E) P(E', E) dE', \quad (4.35)$$

die im Mittel pro Abwärtsstoß übertragene Energie,

$$\langle \Delta E \rangle_d = \frac{\int_0^E (E' - E) P(E', E) dE'}{\int_0^E P(E', E) dE'} \quad (4.36)$$

sowie die mittlere quadratische Abweichung,

$$\langle \Delta E^2 \rangle = \int_0^\infty (E' - E)^2 P(E', E) dE' \quad (4.37)$$

als Maß für die Streuung.

Heutzutage werden überwiegend statistische Modelle, wie z.B. das Exponential-down-Modell [11, 12], das Stepladder-Modell [29], oder das Biased-Random-Walk-Modell [30,

31, 32] verwendet, da diese sich relativ leicht in Mastergleichungscodes implementieren lassen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das Stepladder-Modell verwendet, welches im Folgenden kurz vorgestellt werden soll.

Im Stepladder-Modell ist nur eine einzige, fest vorgegebene Energieschrittweite $\Delta E_{\text{SL}} = \langle \Delta E \rangle_{\text{d}}$ für die beim Abwärtsstoß übertragene Energie erlaubt. Man erhält somit für einen Abwärtsstoß eine diskrete Stoßübergangswahrscheinlichkeit P_{ij} , die sich als Dirac'sche Deltafunktion

$$P_{ij} = c_{ij} \delta(E_j - E_i - \Delta E_{\text{SL}}) \quad (4.38)$$

mit der Normierungskonstanten c_{ij} ausdrücken lässt.

Ausdrücke für die Stoßübergangswahrscheinlichkeit für aktivierende Stöße lassen sich basierend auf dem Prinzip des detaillierten Gleichgewichts [11, 12]

$$P(E', E)f(E) = P(E, E')f(E') \quad (4.39)$$

berechnen, wobei $f(E)$ die Boltzmannverteilung

$$f(E) = \rho(E) \exp\left(-\frac{E}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (4.40)$$

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

Unter Berücksichtigung der Normierungsbedingung

$$P_{ij} + P_{ji} = 1 \quad (4.41)$$

lassen sich die Normierungsfaktoren c_{ij} berechnen.

In der Praxis wird ΔE_{SL} häufig als Fitparameter verwendet, um die Ergebnisse der Mastergleichungsanalyse an das experimentell ermittelte Falloffverhalten anzupassen.

4.1.3 Spezifische Geschwindigkeitskonstanten

Im Rahmen statistischer Theorien unimolekularer Reaktionen ergibt sich für die spezifische (mikrokanonische) Geschwindigkeitskonstante [11, 12]:

$$k(E, J) = L \frac{W(E, J)}{h\rho(E, J)}. \quad (4.42)$$

Dabei ist L die Reaktionswegentartung, h das Planck'sche Wirkungsquantum, $\rho(E, J)$ die Zustandsdichte des Reaktanden und $W(E, J)$ die Summe der Zustände im Übergangs-

zustand. Der Quotient $1/[h\rho(E, J)]$ kann als die Geschwindigkeitskonstante für einen Reaktionskanal aufgefasst werden, und das Produkt $LW(E, J)$ als die Anzahl der Kanäle, die zur Reaktion führen.

Die Reaktionswegentartung L ist eine Hilfsgröße, die es erlaubt, symmetriebedingt identische Bereiche im Phasenraum bei der Berechnung von $\rho(E, J)$ und $W(E, J)$ auf einfache Weise zu erfassen. Es gilt der Zusammenhang [11, 12]

$$L = \frac{\sigma_{\text{extrot}} m^\ddagger}{\sigma_{\text{extrot}}^\ddagger m} \quad (4.43)$$

mit den Symmetriezahlen für die externe Rotation des Reaktanden σ_{extrot} und Übergangszustands $\sigma_{\text{extrot}}^\ddagger$, sowie der entsprechenden Anzahl optischer Isomere m und m^\ddagger . Die Bestimmung von L wird in den einzelnen Kapiteln jeweils ausführlicher erörtert. In der Vergangenheit wurde die Reaktionswegentartung L oft falsch angewendet. Eine einleuchtende und empfehlenswerte Diskussion darüber wird in Ref. [33] geführt, wo eine strikte Abgrenzung der Reaktionswegentartung gegenüber dem oft verwendeten statistischen Faktor erfolgt.

Allen statistischen Theorien liegt die Annahme zugrunde, dass die Umverteilung der Energie auf die inneren Freiheitsgrade schnell im Vergleich zur Reaktion ist. Dies ist die Grundbedingung für das Vorhandensein eines mikrokanonischen Ensembles (Ergoden-Hypothese) und entspricht der Annahme einer statistischen Verteilung der inneren Energie auf die inneren Freiheitsgrade. Weiterhin geht man davon aus, dass die Reaktionskoordinate von den übrigen Freiheitsgraden separiert und als Translation behandelt werden kann. Zudem nimmt man an, dass es eine kritische Konfiguration gibt, diese wird Übergangszustand genannt. Wird der Übergangszustand im Phasenraum von Reaktandenseite her erreicht, so wird dieser irreversibel zur Produktseite durchlaufen, was zur Reaktion führt.

Bis heute konnten nur wenige Fälle gefunden werden (siehe z.B. Ref. [34]), bei denen eine statistische Verteilung der Energie auf die betreffenden Freiheitsgrade nicht gegeben ist. Dies ist jedoch nur für Systeme mit einer niedrigen Zustandsdichte im Bereich der Schwellenenergie relevant. Aufgrund der niedrigen Zustandsdichte ist die Kopplung der einzelnen Zustände eventuell zu schwach und als Folge die Energieumverteilung auf der Zeitskala der Reaktion zu langsam.

Durch Vergleich mit klassischen Trajektorienrechnungen konnte zudem gezeigt werden [35], dass für Anregungsenergien deutlich oberhalb der Schwellenenergie die spezifische Geschwindigkeitskonstante durch statistische Theorien überschätzt wird. Dies liegt da-

ran, dass bei diesen Energien ihr Wert so groß wird, dass die Geschwindigkeit der Reaktion diejenige der intramolekularen Energieumverteilung übersteigt. Zur Modellierung von Reaktionen unter atmosphärischen bzw. verbrennungsnahen Bedingungen ist dieser Effekt in der Regel allerdings nicht wichtig.

Zur Berechnung der Summe der Zustände im Übergangszustand $W(E, J)$ müssen zwei Fälle für das zugrundeliegende Potential entlang der Reaktionskoordinate unterschieden werden (Abb. 4.3).

- **Typ-1-Potential** [36]. Hier existiert ein ausgeprägtes Energiemaximum entlang der Reaktionskoordinate, der Übergangszustand ist für diesen Fall starr. Ein starrer Übergangszustand tritt beispielsweise bei Isomerisierungsreaktionen, wie z.B. Umlagerungen oder Ringöffnungsreaktionen, auf. Experimentelle Hinweise auf das Vorliegen eines starren Übergangszustands sind ein kleiner präexponentieller Faktor im Arrheniusausdruck bzw. eine negative Aktivierungsentropie.
- **Typ-2-Potential** [36]. Hier liegt entlang der Reaktionskoordinate kein ausgeprägtes Energiemaximum vor. Man spricht in diesem Fall von einem lockeren Übergangszustand, welcher oft bei einfachen Bindungsbruchreaktionen vorkommt. Experimentelle Hinweise auf das Vorliegen eines lockeren Übergangszustands sind ein großer präexponentieller Faktor im Arrheniusausdruck bzw. eine positive Aktivierungsentropie.

Bevor auf Theorien zur Berechnung von $W(E, J)$ für beide Fälle eingegangen wird, soll an dieser Stelle der Einfluss der externen Rotationsfreiheitsgrade und der Drehimpulserhaltung auf die spezifische Geschwindigkeitskonstante erläutert werden. Zunächst muss zwischen aktiven und adiabatischen Freiheitsgraden unterschieden werden: Aktive Freiheitsgrade können Energie frei untereinander austauschen und tragen direkt zur Zustandsdichte $\rho(E, J)$ bzw. Summe der Zustände $W(E, J)$ bei, adiabatische nicht. Die inneren Freiheitsgrade sind im Rahmen statistischer Theorien alle aktiv.

Bei den externen Rotationsfreiheitsgraden muss sorgfältig unterschieden werden: Bei linearen Molekülen sind beide externen Rotationsfreiheitsgrade adiabatisch, da sie der Erhaltung der Drehimpulsquantenzahl J unterworfen sind. Dies führt dazu, dass sich die den aktiven Freiheitsgraden zur Verfügung stehende Energie E_{eff} ausgehend von der Gesamtenergie E_{tot} um den Betrag der Energie der externen Rotation E_r verringert:

$$E_{\text{eff}} = E_{\text{tot}} - V - E_r. \quad (4.44)$$

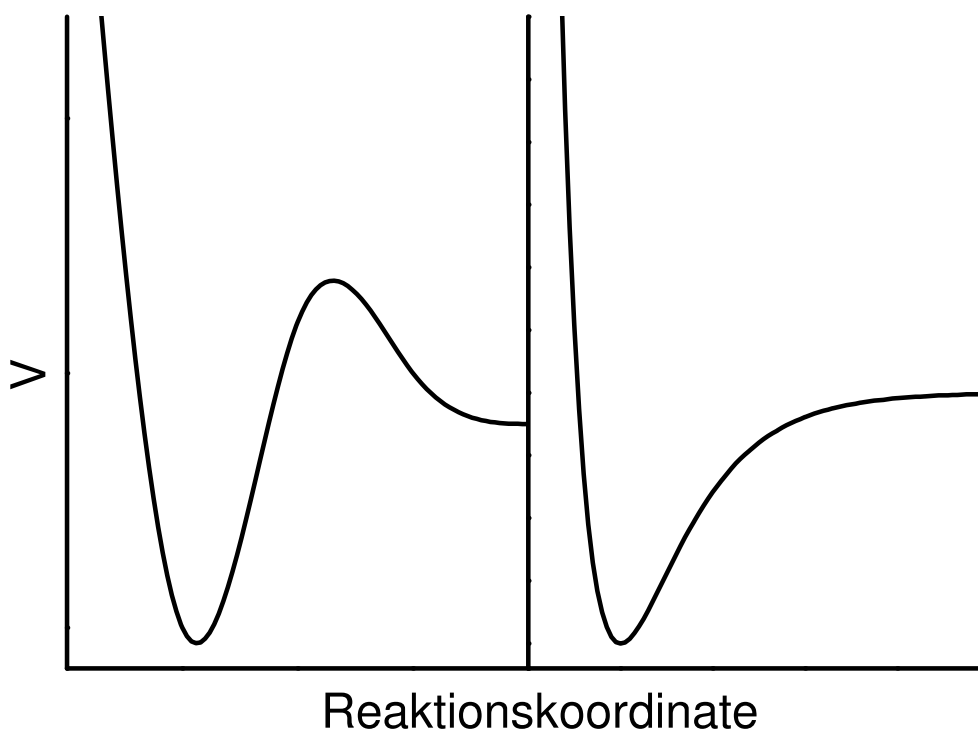


Abbildung 4.3: Schematischer Verlauf der potentiellen Energie V entlang der Reaktionskoordinate. Links: Typ-1-Potential. Rechts: Typ-2-Potential für $J = 0$.

V entspricht der potentiellen Energie (vgl. Abb. 4.3). Unterscheiden sich die Rotationskonstanten von Reaktand B und Übergangszustand B^\ddagger , so ergibt sich für Reaktand und Übergangszustand ein unterschiedlicher Beitrag der externen Rotation:

$$\Delta E_r(J) = E_r(J) - E_r^\ddagger(J) = J(J+1)hc(B - B^\ddagger) \quad (4.45)$$

Diese Energiedifferenz steht im Übergangszustand zusätzlich den aktiven Freiheitsgraden zur Verfügung, d.h. $\Delta E_{\text{eff}} = E_{\text{eff}}^\ddagger - E_{\text{eff}}$ wird geringer. Für Typ-2-Potentiale führt dies zum Auftreten von sog. Zentrifugalbarrieren.

Bei symmetrischen Kreiseln wird in der Regel die Rotation um die Symmetrieachse des Moleküls als aktiv betrachtet. Diese trägt somit direkt zu $W(E, J)$ und $\rho(E, J)$ bei. Die zwei Rotationsfreiheitsgrade senkrecht zur Molekülachse sind adiabatisch.⁴ Für eine weiterführende Diskussion sei z.B. auf die Referenzen [12, 15] verwiesen.

⁴Auch für asymmetrische Kreisel kann dieses Prinzip angewendet werden: In vielen Fällen lassen sich solche Moleküle auch näherungsweise als symmetrische Kreisel beschreiben, da oftmals zwei der drei Rotationskonstanten ähnlich sind. Die Rotationskonstante B für die 2-dimensionale adiabatische externe Rotation berechnet sich aus dem geometrischen Mittel dieser beiden Rotationskonstanten. Die Rotationskonstante für die aktive Rotation entspricht dann der dritten.

Für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Reaktionen ist die Abhängigkeit der spezifischen Geschwindigkeitskonstanten von der Drehimpulsquantenzahl J vergleichsweise gering. Die spezifischen Geschwindigkeitskonstanten wurden deshalb nicht J -aufgelöst, sondern für mittlere Werte

$$\langle J \rangle \approx \sqrt{\frac{k_B T}{hcB}} \quad (4.46)$$

berechnet, die mit der mittleren Rotationsenergie bei gegebener Temperatur korrelieren.

4.1.3.1 Starrer Übergangszustand

Eine geeignete Methode zur Berechnung von $k(E, J)$ bzw. $W(E, J)$ für starre Übergangszustände ist die RRKM-Theorie. Sie geht auf Arbeiten von Rice, Ramsperger, Kassel und Marcus [37, 38, 39] zurück. Es wird dabei angenommen, dass die Geschwindigkeitskonstante $k(E, J)$ einzig vom Trajektorienfluss durch die Trennfläche am Energiemaximum entlang der Reaktionskoordinate bestimmt wird. Dieser ist durch $W(E, J)$ charakterisiert. Die Summe der Zustände im Übergangszustand $W(E, J)$ kann bei Gültigkeit der harmonischen Näherung mit Hilfe des Beyer-Swinhart-Algorithmus [40] für die aktiven Freiheitsgrade exakt ausgezählt werden. Anharmonische Freiheitsgrade, wie z.B. gehinderte innere Rotatoren, können anhand des Stein-Rabinovitch-Algorithmus [41] ebenfalls exakt berücksichtigt werden (siehe jedoch die Diskussion in Kap. 5.4). Mit dem Aufkommen moderner Computer ist die Anwendung semiempirischer Methoden zur Auszählung von $W(E, J)$ (und $\rho(E, J)$), wie z.B. der früher oft verwendeten Whitten-Rabinovitch-Näherung [42, 43], nicht mehr erforderlich. Der Einfluss der Drehimpulserhaltung auf $k(E, J)$ ist für starre Übergangszustände im Allgemeinen gering.

4.1.3.2 Lockerer Übergangszustand

Die Berechnung der Summe der Zustände $W(E, J)$ für lockere Übergangszustände ist insofern erschwert, als dass aufgrund des fehlenden Energiemaximums (für $J = 0$) entlang der Reaktionskoordinate die Definition eines Übergangszustands problematisch ist. Es wurden in der Vergangenheit jedoch Theorien entwickelt, um auch für solche Fälle $W(E, J)$ berechnen zu können.

Im einfachsten Fall, der Phasenraumtheorie (Phase Space Theory, PST) [44, 45, 46], wird $W(E, J)$ basierend auf den Eigenschaften der separierten Fragmente berechnet. Zudem wird ein isotropes Potential angenommen. Die Anwendung der PST führt immer

zu einer Überschätzung von $W(E, J)$ und damit von $k(E, J)$, da der Übergangszustand als zu locker angenommen wird.

Eine Verbesserung gegenüber der Phasenraumtheorie erreicht man, wenn für gegebene E und J die Summe der Zustände $W(E, J)$ entlang der Reaktionskoordinate q minimiert wird:

$$\left[\frac{dW(E, J)}{dq} \right]_{E, J} = 0. \quad (4.47)$$

Diese Variante der RRKM-Theorie wird in der Literatur als Variational Transition State Theory (VTST) (siehe z.B. Ref. [47]) bezeichnet. Dabei wird die intrinsische Eigenschaft der RRKM-Theorie ausgenutzt, dass die berechnete Geschwindigkeitskonstante immer nur eine Obergrenze zur wahren Geschwindigkeitskonstante darstellen kann (siehe z.B. Ref. [12] für eine Diskussion). Durch Minimierung von $W(E, J)$ erhält man somit den im Rahmen der statistischen Theorie bestmöglichen Wert für $W(E, J)$ und damit für $k(E, J)$.

Eine andere Herangehensweise verfolgt das statistische Modell der adiabatischen Reaktionskanäle (Statistical Adiabatic Channel Model, SACM) [48]. Darin wird davon ausgegangen, dass eine Reaktion adiabatisch verläuft: Es gibt einen Satz von Quantenzahlen, die im Laufe der Reaktion erhalten bleiben. Es müssen nun für gegebene Kombinationen von Quantenzahlen die adiabatischen Reaktionskanäle - Potentialkurven als Funktion der Reaktionskoordinate - berechnet werden. Liegt das energetische Maximum eines Reaktionskanals unterhalb der Energie E , so gilt dieser Kanal als offen, ansonsten ist er geschlossen. Die Summe der Zustände $W(E, J)$ erhält man durch Abzählen der offenen Reaktionskanäle bis zu den gegebenen Werten von E und J . Die Lage als auch die Festigkeit des Übergangszustands hängt stark vom Wert der Drehimpulsquantenzahl J ab: Für kleine Werte von J findet man lockere Übergangszustände bei relativ großen Fragmentabständen, während für größere J die Übergangszustände fester (\equiv starrer) werden und sich zu kleineren Werten der Reaktionskoordinate hin verschieben.

Bis zur heutigen Zeit wurden exakte SACM-Rechnungen nur für kleine Moleküle mit 3 bis 4 Atomen durchgeführt (siehe z.B. Ref. [49, 50]). Gründe dafür sind zum einen die bei größeren Molekülen immer komplizierter werdende Konstruktion der adiabatischen Reaktionskanäle. Zum anderen muss das Potential auch bis hin zu großen Interfragmentabständen exakt berechnet werden - eine Aufgabe, die auch mit modernen quantenchemischen Methoden immer noch Schwierigkeiten bereitet.

Deshalb wurde von Troe eine vereinfachte Variante, s-SACM (s für simplified), vorgestellt [51, 52]. Dabei wird der exakte Verlauf der adiabatischen Reaktionskanäle durch

eine Interpolation zwischen den Reaktanden- und Produkteigenwerten ersetzt. Das Potential für die Reaktionskanäle entlang der Reaktionskoordinate q wird angenähert durch

$$V_a(q) = V(q) + E_a(q) \quad (4.48)$$

mit dem Morse-Potential:

$$V(q) = D_e(1 - \exp[\beta(q_e - q)])^2. \quad (4.49)$$

D_e ist dabei die Differenz der elektronischen Energien der Produkte und des Reaktanden, q_e ist der Wert der Reaktionskoordinate im Potentialminimum, und β lässt sich aus der Kraftkonstanten f im Potentialminimum sowie aus D_e berechnen:

$$\beta = \sqrt{\frac{f}{2D_e}} \quad (4.50)$$

E_a ist eine Interpolationsfunktion, die die Kanaleigenwerte zwischen den Reaktanden- (n) und Produktzuständen (p) in Abhängigkeit vom Interpolationsparameter α ausdrückt durch

$$E_a(q) = E_a(q_e, n) \exp[\alpha(q_e - q)] + E_a(\infty, p)(1 - \exp[\alpha(q_e - q)]) + E_{\text{cent}}(q) \quad (4.51)$$

mit der Zentrifugalenergie

$$E_{\text{cent}} = B_{\text{cent}}(q)P(P + 1) \quad (4.52)$$

und der Pseudoquantenzahl

$$P = J \exp[\alpha(q_e - q)] + l(1 - \exp[\alpha(q_e - q)]). \quad (4.53)$$

Die effektive Rotationskonstante der separierenden Fragmente B_{cent} wird durch Mittelwertbildung der beiden betragsmäßig kleinsten Rotationskonstanten der separierenden Fragmente bei vorgegebenem Winkel berechnet. Die Pseudoquantenzahl P dient zur Interpolation zwischen den Quantenzahlen für den Gesamtdrehimpuls J des Reaktanden sowie der entsprechenden Quantenzahl l für die Fragmentrotation.

Eine wichtige Bedeutung bei s-SACM-Rechnungen kommt dem Verhältnis der Parameter α/β zu. Für einfache Bindungsbruchreaktionen wurde gefunden, dass in den meisten Fällen $0,3 \leq \alpha/\beta \leq 0,6$ gilt [53]. Für fallende Werte von α/β wird der Übergangszustand

immer reaktandenähnlicher und somit starrer (vgl. Gl. 4.51). Im Grenzfalle $\alpha/\beta = 0$ liegt ein starrer Übergangszustand vor (Grenzfalle: RRKM-Theorie), im Falle $\alpha/\beta \rightarrow \infty$ (praktisch: $\alpha/\beta = 1 \dots 2$) ein sehr lockerer Übergangszustand (Grenzfalle: PST).

Von Troe wurde zusätzlich eine kanonische Version von s-SACM (Canonical s-SACM) entwickelt [51]. Damit lassen sich thermische Geschwindigkeitskonstanten für lockere Übergangszustände im Hochdruckgrenzfalle $k_\infty(T)$ berechnen.

Bei der Modellierung von Reaktionen mit lockeren Übergangszuständen wird α/β in aller Regel als Fitparameter verwendet, um den Wert von $k_\infty(T)$ an experimentelle Befunde anzupassen.

4.1.4 Theorie des Übergangszustands

Die Theorie des Übergangszustands (Transition State Theory, TST) wurde von Eyring [54] bzw. Evans und Polyani [55] eingeführt. Sie dient zur Berechnung des Hochdruckgrenzwerts der Geschwindigkeitskonstanten uni- bzw. bimolekularer Reaktionen mit starren Übergangszuständen und kann als kanonische Entsprechung der mikrokanonischen RRKM-Theorie angesehen werden.⁵ Zusätzlich zu den Annahmen der RRKM-Theorie wird hier eine thermische Verteilung (\equiv Boltzmannverteilung) von Reaktand und Übergangszustand angenommen. Somit wird mit dieser Theorie $k_\infty(T)$ berechnet.

Für eine unimolekulare Reaktion ergibt sich der Ausdruck

$$k_\infty(T) = L \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q} \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{RT}\right) \quad (4.54)$$

mit der Reaktionswegentartung L (siehe Kapitel 4.1.3), der allgemeinen Gaskonstanten R und den Einteilchen-Zustandssummen des Übergangszustands Q^\ddagger und des Reaktanden Q . ΔE_0 ist die Schwellenenergie bei 0 K und setzt sich aus den Differenzen der elektronischen Energien und der Nullpunktsschwingungsenergien (Zero Point Energy, ZPE) von Übergangszustand und Reaktand zusammen:

$$\Delta E_0 = E_0^\ddagger - E_0 = \Delta E_{el} + \Delta ZPE. \quad (4.55)$$

Lassen sich die Freiheitsgrade separieren, kann die Zustandssumme als Produkt von Zustandssummen für die Translations-, externen Rotations-, inneren (Schwingungs-) und

⁵Für SACM ergibt sich derselbe Ausdruck, allerdings muss dann Q^\ddagger als Pseudozustandssumme aufgefasst werden [56].

elektronischen Freiheitsgrade ausgedrückt werden:

$$Q = Q_{\text{trans}} Q_{\text{extrot}} Q_{\text{int}} Q_{\text{el}}. \quad (4.56)$$

Für die Translationszustandssumme ergibt sich:

$$Q_{\text{trans}} = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \quad (4.57)$$

mit der Masse m und dem Volumen V .

Die Freiheitsgrade für die externe Rotation sowie die inneren Freiheitsgrade werden üblicherweise in der Näherung starrer Rotator/harmonischer Oszillator beschrieben. Man erhält damit für die Rotationszustandssumme linearer Moleküle

$$Q_{\text{extrot}} = \frac{k_B T}{hcB} \quad (4.58)$$

und für nichtlineare Moleküle

$$Q_{\text{extrot}} = \left(\frac{\pi k_B^3 T^3}{h^3 c^3 ABC} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (4.59)$$

Die Rotationskonstanten A , B und C haben in dieser Darstellung die Einheit einer Wellenzahl, c ist die Lichtgeschwindigkeit. Die Symmetriezahl der externen Rotation σ_{extrot} wird in den Rotationszustandssummen nicht berücksichtigt und stattdessen in der Reaktionswegentartung L (Gl. 4.43) erfasst. Die Zustandssumme für die N inneren Freiheitsgrade lautet in der harmonischen Näherung:

$$Q_{\text{int}} = Q_{\text{HO}} = \prod_{i=1}^N \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\tilde{\nu}_i}{k_B T}\right) \right]^{-1} \quad (4.60)$$

mit den harmonischen Wellenzahlen $\tilde{\nu}_i$.

Die elektronische Zustandssumme muss prinzipiell exakt über alle zugänglichen elektronischen Zustände j mit den Entartungsfaktoren g_j ausgezählt werden:

$$Q_{\text{el}} = \sum_j g_j \exp\left(-\frac{\epsilon_j}{k_B T}\right) \quad (4.61)$$

Praktisch spielen elektronisch angeregte Zustände jedoch unter vielen Bedingungen keine Rolle und Q_{el} entspricht dann der Entartung des elektronischen Grundzustands.

Die thermodynamische Formulierung des TST-Ausdruckes (Gl. 4.54),

$$k_{\infty}(T) = \frac{k_{\text{B}}T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^{\ddagger}(T)}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^{\ddagger}(T)}{RT}\right), \quad (4.62)$$

erlaubt eine Interpretation von $k_{\infty}(T)$ in Bezug auf die Aktivierungsentropie $\Delta S^{\ddagger}(T)$ und -enthalpie $\Delta H^{\ddagger}(T)$. Die Aktivierungsparameter sind dabei Differenzen der entsprechenden Größen von Übergangszustand und Reaktand. Auffallend ist die Ähnlichkeit zur integrierten Form der Arrheniusgleichung

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4.63)$$

mit dem präexponentiellen Faktor (oder A-Faktor) A und der Aktivierungsenergie E_a .

Die benötigten molekularen Parameter (Trägheitsmomente, harmonische Schwingungsfrequenzen) sowie ΔE_0 werden in der heutigen Zeit praktisch ausschließlich quantenchemisch berechnet. Bezüglich der Genauigkeit von TST-Rechnungen geht man in der Regel davon aus, dass der größte Fehler durch die Unsicherheit in der Schwellenenergie verursacht wird. Begründet wird dies damit, dass die Berechnung von Energien (eigentlich: Energiedifferenzen!) mit einer größeren Unsicherheit behaftet ist als die Berechnung der molekularen Parameter, die zur Berechnung der Zustandssummen benötigt werden. Hochgenaue quantenchemische Rechnungen erlauben heutzutage die Bestimmung von ΔE_0 innerhalb einer Genauigkeit von ca. 4 kJ mol⁻¹ [57]. Selbst diese relativ hohe Genauigkeit führt zu einer relativen Unsicherheit in $k_{\infty}(T)$ von ca. 80 % bei 300 K und ca. 30 % bei 1000 K. In Kap. 6 wird gezeigt, dass in bestimmten Fällen eine fehlerhafte Beschreibung der inneren Freiheitsgrade ebenfalls einen signifikanten Einfluss auf die Berechnung von $k_{\infty}(T)$ hat.

4.2 Empirische Parametrisierung von $k(T, P)$

Von Troe wurde ein semiempirischer Formalismus entwickelt [56], der auf der reduzierten Darstellung von $k = k(T, [M])$ des Lindemann-Modells

$$\frac{k}{k_{\infty}} = \frac{\frac{k_0}{k_{\infty}}}{1 + \frac{k_0}{k_{\infty}}} \quad (4.64)$$

basiert und eine Beschreibung der Druck- und Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten erlaubt.⁶ Hier ist $k = k(T, [M])$ die thermische Geschwindigkeitskonstante, $k_0 = k_0(T, [M])$ ist die Geschwindigkeitskonstante im Niederdruckbereich und direkt proportional zur Badgaskonzentration $[M]$, $k_\infty = k_\infty(T)$ ist der druckunabhängige Hochdruckgrenzwert. Durch Vergleich mit Mastergleichungsanalysen leitete Troe einen modifizierten Lindemann-Ausdruck ab, der das reale Falloffverhalten genähert beschreibt durch

$$\log \left(\frac{k}{k_\infty} \right) = \log \left(\frac{\frac{k_0}{k_\infty}}{1 + \frac{k_0}{k_\infty}} \right) + \frac{\log F_C}{1 + \left(\frac{\log \left(\frac{k_0}{k_\infty} \right)}{N} \right)^2} \quad (4.65)$$

mit $N = 0,75 - 1,27 \log F_C$. Der Parameter F_C berücksichtigt die Tatsache, dass reale Falloffkurven flacher verlaufen als mit dem Lindemann-Modell vorhergesagt, und stellt ein Maß für die Abweichung im Zentrum der Falloffkurve dar, wo gilt: $k_0 = k_\infty$.

Der Troe-Formalismus erlaubt zudem die Extrapolation des Hochdruckgrenzwerts basierend auf experimentellen Daten im Niederdruck- und/oder Falloffbereich [6]. Weiterhin können aus den Parametern k_0 , k_∞ und F_C u.a. Informationen über die Stoßeffizienz β_C gewonnen werden [58, 59]. In der vorliegenden Arbeit wurden keine solchen Extrapolationen bzw. Berechnungen durchgeführt, weshalb auf eine weitergehende Diskussion verzichtet wird.

4.3 Quantenchemische Rechnungen

Zur Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten mit statistischen Theorien werden von Reaktand und Übergangszustand jeweils die Trägheitsmomente, harmonischen Schwingungsfrequenzen, sowie die relativen elektronischen Energien benötigt. Diese Größen können quantenchemisch berechnet werden. Ausgangspunkt ist hierbei in aller Regel die Born-Oppenheimer-Näherung [60], d.h. die Vernachlässigung der Kopplung von Kern- und Elektronenbewegung. Dies führt zu Potentialflächen $V = V(q_1, \dots, q_{3N-6})$ für definierte elektronische Zustände als Funktion der $3N - 6$ inneren Freiheitsgrade mit den Koordinaten q_i . N ist die Anzahl an Atomen. Ein zentraler Punkt stellt die Charakterisierung von stationären Punkten der Potentialhyperfläche für den elektronischen Grundzustand dar. Für kinetische Anwendungen von Interesse sind hierbei lokale oder globale Minima (Reaktanden, Intermediate, Produkte) und Übergangszustände. Bei letzteren

⁶Aufgrund der Proportionalität von Druck und Konzentration im idealen Gasgesetz kann aus der Konzentrationsabhängigkeit eine Druckabhängigkeit abgeleitet werden.

handelt es sich um Sattelpunkte erster Ordnung. Diese sind durch ein Energiemaximum bezüglich einer Koordinate und ein Energieminimum bezüglich aller anderen Koordinaten definiert.

Die Geometrien der stationären Punkte lassen sich durch eine Geometrieoptimierung berechnen. Dazu muss eine Startgeometrie vorgegeben werden, ausgehend von der der Satz innerer Freiheitsgrade bezüglich der potentiellen Energie $V = V(q_1, \dots, q_{3N-6})$ minimiert wird. Die Trägheitsmomente lassen sich direkt aus der entsprechenden Geometrie berechnen. Die harmonischen Schwingungsfrequenzen erhält man nach einer Normalkoordinatenanalyse aus den Eigenwerten der Hessematrix \mathbf{H} . Dies ist eine $(3N-6) \times (3N-6)$ -dimensionale Matrix mit den Elementen

$$H_{ij} = \left[\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right]. \quad (4.66)$$

Die Normalkoordinatenanalyse muss am stationären Punkt mit derselben Methode durchgeführt werden, die auch zur Geometrieoptimierung angewendet wurde. Ansonsten wären die Ergebnisse der Frequenzberechnung sinnlos.

Eine große Bedeutung kommt der Berechnung der elektronischen Energie zu, die sich aus der Lösung der stationären Schrödingergleichung

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (4.67)$$

ergibt. Unter Anwendung der Born-Oppenheimer-Näherung [60] erfolgt die Lösung der elektronischen Schrödingergleichung für eine gegebene Konfiguration der Kernkoordinaten.

Die einfachste Möglichkeit besteht in der Anwendung des Hartree-Fock-Verfahrens [61, 62, 63, 64]. Die Gesamtwellenfunktion wird hierbei nur mit einer Slater-Determinante beschrieben, die derjenigen des elektronischen Grundzustands entspricht. Die Optimierung der Eielektronen-Wellenfunktion erfolgt im Variationsverfahren, wobei sich das betrachtete Elektron in einem statischen Feld aller anderen Elektronen befindet. Die Optimierung erfolgt für alle Elektronen so lange, bis die Energie konvergiert. Man spricht dann von einem selbstkonsistenten Feld (Self Consistent Field, SCF). Durch die Anwendung der SCF-Näherung wird die Elektronenkorrelation vernachlässigt, was im Allgemeinen zu einem signifikanten Fehler in der berechneten Energie führt. Die Anwendung von sogenannten Post-SCF-Methoden, wie der Møller-Plesset-Störungstheorie [65] zweiter [66] bzw. vierter Ordnung [67], der QCI- (Quadratic Configuration Interaction) [68] oder CC- (Coupled Cluster) Methode [69, 70], erlaubt die Berücksichtigung der Elektronen-

korrelation und somit die genauere Berechnung von Energien allerdings unter erhöhtem Rechenaufwand im Vergleich zur Hartree-Fock-Methode.

In der Dichtefunktionaltheorie (Density Functional Theory, DFT) [71, 72, 73] wird die elektronische Energie als Funktional der Elektronendichte aufgefasst. Die praktische Umsetzung erfolgt meist durch das Kohn-Sham-Verfahren [72], was prinzipiell eine Modifikation der Hartree-Fock-Methode darstellt. Durch das Austausch-Korrelationsfunktional im Kohn-Sham-Operator wird Elektronenkorrelation genähert berücksichtigt. Es existiert hierfür eine Vielzahl an Austausch-Korrelations-Funktionalen.

In der Regel wird eine Linearkombination atomzentrierter Basisfunktionen zur Beschreibung der Gesamtwellenfunktion Ψ verwendet. Die Gesamtheit aller Basisfunktionen wird als Basissatz bezeichnet. Die Basisfunktion für ein Atom besteht üblicherweise aus einem Satz von Linearkombinationen verschiedener Gauss-Funktionen. Verwendet man pro Atom nur einen einzigen Satz, hat man es mit einem single-valence Basissatz zu tun. Bei Verwendung von zwei, drei usw. Sätzen spricht man von einem double- ζ , triple- ζ usw. Basissatz. Eine größere Anzahl an solchen Sätzen erlaubt eine größere Flexibilität bei der Beschreibung der elektronischen Wellenfunktion.

Da zur Geometrieoptimierung und Berechnung der harmonischen Schwingungsfrequenzen in der Regel eine weniger genaue Methode als zur Berechnung der Energie verwendet werden muss, bietet es sich an, zunächst auf relativ niedrigem Niveau (oft kommt die B3LYP/6-31G(d)-Methode [74, 75] zum Einsatz) eine Geometrieoptimierung und Frequenzberechnung durchzuführen und dann mit aufwändigeren Methoden die elektronische Energie für die bereits optimierte Geometrie zu berechnen.

Diese Philosophie wird auch in den sogenannten Compound-Methoden G2 [76], G2MP2 [77], G3 [78], G3B3 [79], G3MP2 [80] und G3MP2B3 [79] aufgegriffen. Für die optimierte Geometrie erfolgen hier eine Reihe von single-point-Rechnungen auf unterschiedlichem Niveau für verschieden große Basissätze. Da die Energieberechnung mit der genauesten Methode und dem größten Basissatz (Zielmethode) zu zeitaufwändig wäre, wird auf niedrigem Niveau und mit einem großen Basissatz sowie auf hohem Niveau mit einem kleineren Basissatz eine Energieberechnung durchgeführt. Unter Annahme der Additivität der Basissatzkorrekturen wird so die Energie für die Zielmethode berechnet.

5 Gehinderte innere Rotation - Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstante

5.1 Einleitung

Bei der Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten mit statistischen Theorien kommt der Kenntnis der molekularen Energieniveaus eine wichtige Bedeutung zu: Für spezifische Geschwindigkeitskonstanten gehen sie in die Berechnung der Zustandsdichte $\rho(E)$ und Summe der Zustände $W(E)$ ein, für thermische Hochdruck-Geschwindigkeitskonstanten werden sie zur Berechnung der Zustandssumme benötigt. Wie in Kap. 4.1.4 erwähnt werden die inneren Freiheitsgrade üblicherweise als harmonische Oszillatoren bezüglich Normalkoordinaten beschrieben. Die entsprechende harmonische Schwingungswellenzahl $\tilde{\nu}$ berechnet sich dabei aus der Kraftkonstanten f und der reduzierten Masse μ der jeweiligen Normalmode:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f}{\mu}}. \quad (5.1)$$

Die Kraftkonstante f ist die zweite Ableitung des Potentials V nach der Normalkoordinate q am stationären Punkt:

$$f = \left(\frac{d^2V}{dq^2} \right)_0. \quad (5.2)$$

Streng genommen beschreibt die harmonische Näherung für alle Moden die Realität nicht richtig, da zu größeren Auslenkungen hin das Potential von der quadratischen Form abweicht. Ob sie dennoch eine akzeptable Näherung darstellt, hängt davon ab, wie stark sich die Abweichung von der quadratischen Form des Potentials bei gegebenen Bedingungen auswirkt. Beispielsweise erlaubt die harmonische Näherung bei Streckerschwingungen keine Bindungsdissoziation. Da hier jedoch die Abweichung vom harmonischen Potential und damit von der äquidistanten Abfolge der Energieniveaus in der Regel erst bei ver-

gleichsweise hohen Energien (Temperaturen) erfolgt, ist die harmonische Näherung eine geeignete Methode zur Beschreibung dieser Freiheitsgrade hinsichtlich ihrer statistisch-thermodynamischen Eigenschaften. Es gibt jedoch Freiheitsgrade, für die die harmonische Näherung bereits bei vergleichsweise geringen Anregungsenergien (Temperaturen) nicht adäquat ist: Skelettschwingungen bei linearen Molekülen, Inversionsschwingungen (Umbrella Modes, beispielsweise bei NH_3), Ringtorsionen und vor allem gehinderte innere Rotationen (Hindered Internal Rotation, HIR).

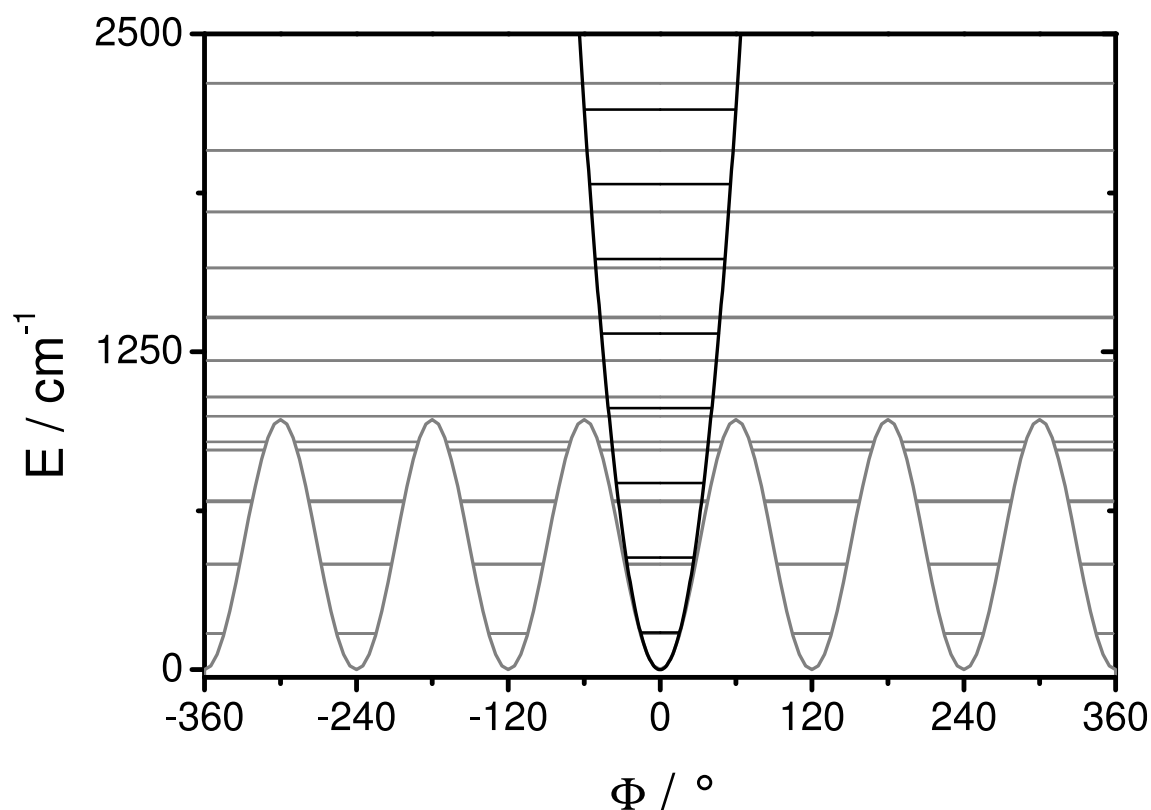


Abbildung 5.1: Vergleich der Eigenwerte des Torsionsfreiheitsgrades in Ethan nach der harmonischen Näherung (schwarz) und der exakten Berechnung der Eigenwerte (grau) für das gegebene Torsionspotential. Die Entartung von Energieniveaus ist der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt. Das Torsionspotential wurde in der vorliegenden Arbeit auf B3LYP/6-31G(d)-Niveau [74, 75] berechnet. Die Berechnung der Eigenwerte für die gehinderte innere Rotation erfolgte mit dem Programm EigenMSinII (siehe Kap. 5.3.1), die harmonischen Schwingungswellenzahlen wurden mit Gl. 5.47 berechnet.

Eine gehinderte innere Rotation (vgl. Abb. 5.1) verhält sich bei tiefen Energien wie eine Torsionsschwingung, die sich als harmonischer Oszillator beschreiben lässt. Hier ist

die Abfolge der Energieniveaus näherungsweise äquidistant. Bei hohen Energien erfolgt eine praktisch freie Drehung der Fragmente, und die Abfolge der Energieniveaus entspricht derjenigen eines freien Rotators. Im Übergangsbereich zeigt sich ein kompliziertes Eigenwertspektrum, zu dessen Beschreibung weder die harmonische noch die Näherung als freier Rotator geeignet ist.

Der Einfluss der gehinderten inneren Rotation auf Observable, die sich aus der Zustandssumme ableiten lassen, wurde zum ersten Mal bei Ethan entdeckt [81]. Der Torsionsfreiheitsgrad beschreibt in diesem Molekül die Rotation der beiden Methylgruppen um die C-C-Bindungsachse. Messungen der spezifischen Wärmekapazität C_v und der Entropie S von Ethan [82, 83] konnten erst durch statistisch-thermodynamische Berechnungen bestätigt werden, in denen dieser Torsionsfreiheitsgrad als gehinderter innerer Rotator beschrieben wurde [81, 84].

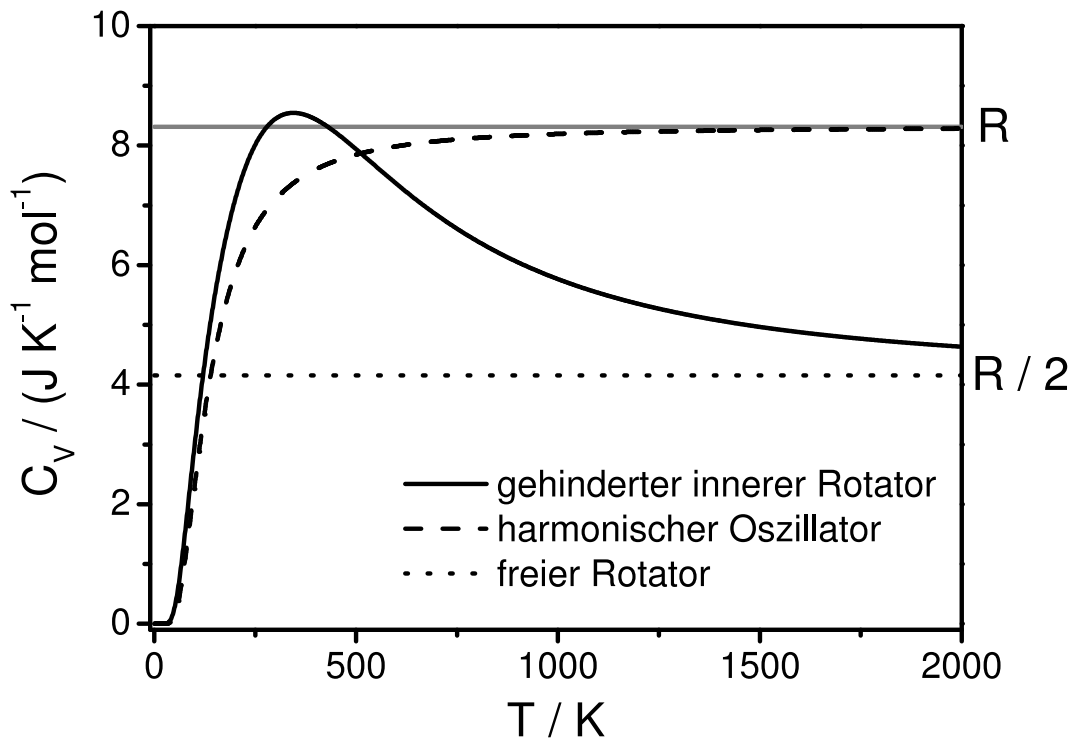


Abbildung 5.2: Abhängigkeit des Temperaturverlaufs der Wärmekapazität C_v für den Torsionsfreiheitsgrad von Ethan von der verwendeten Näherung zur Beschreibung des Torsionsfreiheitsgrads. Die Berechnung erfolgte mit Gl. 5.4 basierend auf den Energieeigenwerten aus Abb. 5.1.

In Abb. 5.2 ist der Temperaturverlauf der Wärmekapazität C_v für den Torsionsfreiheitsgrad von Ethan gezeigt, der mit verschiedenen Näherungen berechnet wurde. Sowohl die harmonische als auch die Näherung als freier Rotator führen zu einer starken

Abweichung im Vergleich zur exakten Beschreibung als gehinderter innerer Rotator. Die harmonische Näherung führt bei tiefen Temperaturen zu einer guten Übereinstimmung mit der exakten Beschreibung als gehinderter innerer Rotator, liefert jedoch mit R einen falschen Hochttemperaturgrenzwert. Dieser wird durch die Näherung als freier Rotator mit $R/2$ richtig wiedergegeben. Diese Näherung liefert jedoch einen temperaturunabhängigen Wert für C_v und kann somit den Verlauf bei tiefen Temperaturen nicht reproduzieren.

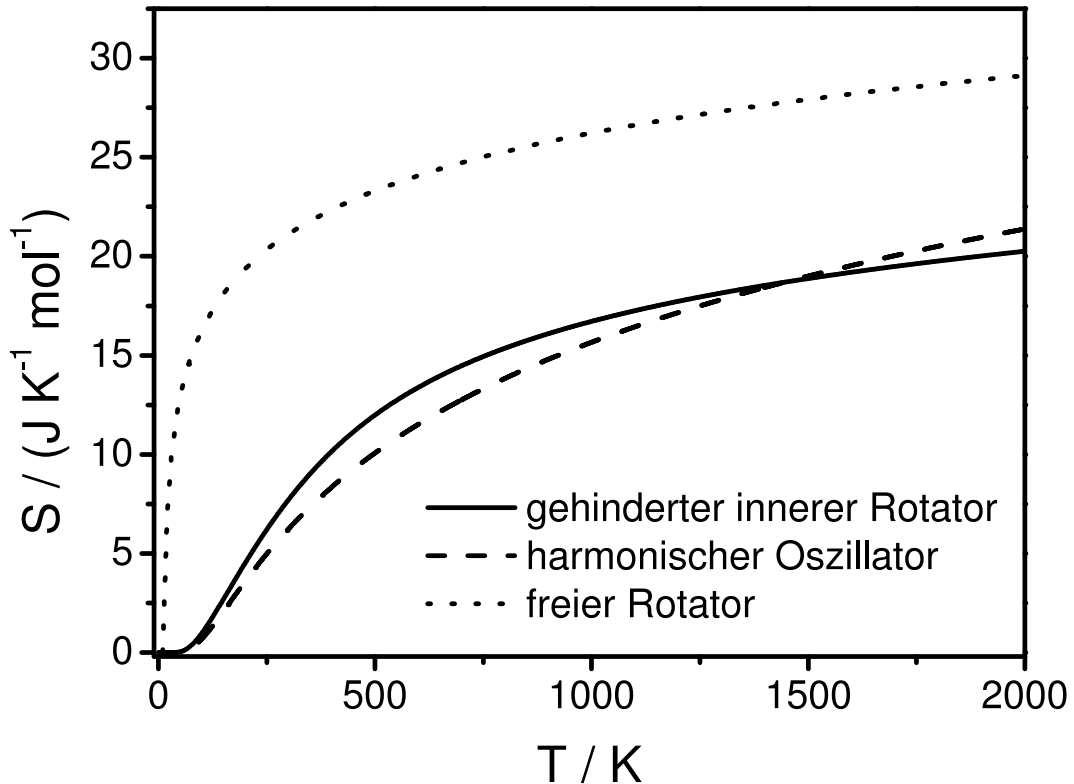


Abbildung 5.3: Abhängigkeit des Temperaturverlaufs der Entropie S für den Torsionsfreiheitsgrad von Ethan von der verwendeten Näherung zur Beschreibung des Torsionsfreiheitsgrads. Die Berechnung erfolgte mit Gl. 5.3 basierend auf den Energieeigenwerten aus Abb. 5.1.

Beim Temperaturverlauf von C_v für den gehinderten inneren Rotator fällt zudem auf, dass C_v in einem kleinen Temperaturbereich größere Werte als R annehmen kann. Grund dafür ist, dass der klassische Gleichverteilungssatz nicht auf Torsionsfreiheitsgrade angewendet werden kann. Nach dem Gleichverteilungssatz trägt jeder Freiheitsgrad, der quadratisch in die kinetische und potentielle Energie eingeht, mit jeweils $R/2$ zu C_v bei. Da das Potential eines gehinderten inneren Rotators nicht quadratisch ist, kann die Aussage des Gleichverteilungssatzes nicht auf gehinderte innere Rotatoren übertragen werden.

Für kinetische Anwendungen wichtiger als die Wärmekapazität ist die Entropie, weshalb der Einfluss der gehinderten inneren Rotation auf die Wärmekapazität im Folgenden nicht weiter diskutiert werden wird. Die Entropie geht in die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten im Hochdruckgrenzfall $k_\infty(T)$ mit der Theorie des Übergangszustands nach Gl. 4.62 in Form der Aktivierungsentropie ein. Nach Abb. 5.3 ergibt sich auch für den Temperaturverlauf der Entropie eine starke Modellabhängigkeit. Die Näherung als freier Rotator führt zu einer drastischen Überschätzung der Entropie gegenüber der exakten Beschreibung, aber auch die harmonische Näherung versagt in der korrekten Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Entropie für diesen Freiheitsgrad.

Nach der statistischen Thermodynamik gelten für die Entropie und die Wärmekapazität die Zusammenhänge:

$$S(T) = R \left(\ln Q + T \frac{d \ln Q}{dT} \right) \quad (5.3)$$

$$C_v(T) = RT \left(2 \frac{d \ln Q}{dT} + T \frac{d^2 \ln Q}{dT^2} \right). \quad (5.4)$$

Somit kann die Abweichung der Modelle auf einen Unterschied in den absoluten Werten und der Temperaturabhängigkeit der Zustandssummen zurückgeführt werden (vgl. Abb. 5.1).

Bezüglich der Berechnung von $k_\infty(T)$ mit der Theorie des Übergangszustands soll hierbei erwähnt werden, dass nicht die absoluten Werte der Zustandssummen bzw. der Entropien von Übergangszustand und Reaktand, sondern nur das Verhältnis Q^\ddagger/Q bzw. die Differenz $S^\ddagger - S$ einen Einfluss auf die berechnete Geschwindigkeitskonstante haben. Dies führt in vielen Fällen, in denen die absoluten Werte von Q und Q^\ddagger bzw. S und S^\ddagger jeweils ähnlich fehlerhaft berechnet werden, zu einer Fehlerkompensation. Eine unzureichend genaue Beschreibung von inneren Freiheitsgraden kann sich jedoch dann signifikant auf den Wert von $k_\infty(T)$ auswirken, wenn sich der Charakter der inneren Freiheitsgrade von Übergangszustand und Reaktand stark unterscheidet. Dies ist zum Beispiel der Fall bei Ringschlussreaktionen. Hier sind im offenkettigen Reaktand gehinderte innere Rotatoren enthalten, die im Übergangszustand Ringtorsionen entsprechen.

In weiteren Verlauf dieses Kapitels soll zunächst ein geeignetes Modell zur Beschreibung gehinderter innerer Rotation abgeleitet und anschließend diskutiert werden, wie die Energieeigenwerte eines eindimensionalen gehinderten inneren Rotators berechnet werden können. Dafür wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit zwei Methoden programmiert, die im Anschluss daran vorgestellt werden. Danach sollen anhand der Berechnung der Entropie von n-Alkanen die Methoden getestet werden und insbesondere erörtert werden,

wie die eindimensionalen gehinderten inneren Rotationsfreiheitsgrade in der Zustands-
summe adäquat berücksichtigt werden können. Anschließend werden die zunächst für
kanonische Bedingungen abgeleiteten Modelle auf mikrokanonische Bedingungen über-
tragen.

5.2 Modell des eindimensionalen gehinderten Rotators

Zur statistisch-thermodynamischen Berechnung des Einflusses gehinderter innerer Rota-
tion wurden in Vergangenheit zahlreiche Methoden entwickelt, die alle auf verschiedenen
starken Vereinfachungen gegenüber einer exakten Beschreibung [85] beruhen. Einen Über-
blick über verschiedene Ansätze findet sich beispielsweise in dem Übersichtsartikel von
Ellingson *et al.* [86] und der darin zitierten Literatur.

Das grundlegende Schema zur Beschreibung gehinderter innerer Rotatoren wurde be-
reits im Jahre 1942 von Kilpatrick und Pitzer [85] auf der klassischen Mechanik basierend
entwickelt. Es soll an dieser Stelle erwähnt werden, dass durch die klassische Näherung
das Konzept der Energieniveaus aufgegeben wird. Dies stellt jedoch bei hinreichend ho-
hen Temperaturen kein Problem dar, da dort die quantenmechanische und klassische
Beschreibung konvergieren (Korrespondenzprinzip).

Bei einer exakten Beschreibung muss berücksichtigt werden, dass eine Kopplung der
inneren Rotatoren untereinander sowie zur äußeren Rotation besteht (Corioliskopplung).
Nach dem Hamilton-Formalismus setzt sich die Gesamtenergie H eines Systems additiv
aus kinetischer Energie T und potentieller Energie V zusammen. Die kinetische Energie
 T kann für das vorliegende Problem in Matrixschreibweise formuliert werden als

$$T = \frac{1}{2} \left((\vec{\omega}_0)^T, \omega_1 \dots \omega_n \right) \mathbf{A} \begin{pmatrix} (\vec{\omega}_0) \\ \omega_1 \\ \vdots \\ \omega_n \end{pmatrix} \quad (5.5)$$

mit der Matrix

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \bar{I}_0 & \Lambda_{01} & \Lambda_{02} & \dots \\ \Lambda_{01}^T & I_1 & \Lambda_{12} & \dots \\ \Lambda_{02}^T & \Lambda_{12}^T & I_2 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}. \quad (5.6)$$

Hier ist $\vec{\omega}_0$ der Vektor mit den drei Winkelgeschwindigkeiten für die externe Rotation um die drei Hauptträgheitsachsen, $\omega_1 \dots \omega_n$ sind die Winkelgeschwindigkeiten für n innere Rotatoren. \bar{I}_0 ist der Inertialtensor für die äußere Rotation, die Größen $I_1 \dots I_n$ sind die momentanen Trägheitsmomente der Fragmente um die jeweilige innere Rotationsachse und die Matrixelemente Λ_{ij} beschreiben die entsprechenden Corioliskopplungen.

Die potentielle Energie $V = V(\phi_1, \dots, \phi_n)$ ist eine n -dimensionale Funktion der einzelnen Rotationswinkel ϕ_i .

Nach Eidinoff und Aston [87] lässt sich bei Kenntnis von \mathbf{A} und V die klassische Zustandssumme für die innere und externe Rotation berechnen:

$$Q_{\text{rot}} = \frac{1}{h^{(3+n)}} (2\pi k_B T)^{\frac{3+n}{2}} 8\pi^2 \int_0^{\frac{2\pi}{\sigma_1}} \dots \int_0^{\frac{2\pi}{\sigma_n}} \sqrt{\det \mathbf{A}(\phi_1, \dots, \phi_n)} \exp\left(-\frac{V(\phi_1, \dots, \phi_n)}{k_B T}\right) d\phi_1 \dots d\phi_n. \quad (5.7)$$

Hier ist σ_i die Symmetriezahl für die i -te innere Rotation. Die Symmetriezahl für die externe Rotation wird in dieser Formulierung nicht berücksichtigt und stattdessen in der Rotationswegentartung L (Gl. 4.54) erfasst. Quanteneffekte können mit Hilfe der Pitzer-Gwinn-Näherung [88] berücksichtigt werden:

$$Q = Q_{\text{rot}} \frac{Q_{\text{HO}}^{\text{quant}}}{Q_{\text{HO}}^{\text{klass}}} \quad (5.8)$$

Der Pitzer-Gwinn-Faktor $Q_{\text{HO}}^{\text{quant}}/Q_{\text{HO}}^{\text{klass}}$ ist das Verhältnis der harmonischen Zustandssummen für die Torsionsfreiheitsgrade in der quantenmechanischen bzw. klassischen Beschreibung.

Während obiges Schema innerhalb der Gültigkeitsgrenzen der klassischen Mechanik den Einfluss der inneren Rotation korrekt beschreibt, erfordert es in der Praxis die zeitaufwändige Konstruktion der Matrix \mathbf{A} mit den Corioliskopplungstermen sowie des n -dimensionalen Potentials $V(\phi_1, \dots, \phi_n)$. Die Anzahl der notwendigen Geometrieoptimierungen für ein n -dimensionales Potential mit der Auflösung $\Delta\phi_i$ beläuft sich ohne Ausnutzen von Symmetrie auf $\left(\frac{360^\circ}{\Delta\phi_i}\right)^n$. So müssen zur Berechnung des 3-dimensionalen Hinderungspotentials in n -Butan mit einer Auflösung von 5° insgesamt 46656 Geometrieoptimierungen durchgeführt werden. Für praktische Anwendungen ist dieser Aufwand nicht akzeptabel, weshalb man auf Vereinfachungen angewiesen ist.

Eine erfolgreiche vereinfachte Herangehensweise stellt die Beschreibung gehinderter innerer Rotatoren in der eindimensionalen Näherung dar (1-D HIR) [89, 90, 91, 92, 93].

Dabei wird ausgehend vom exakten Modell die Kopplung von innerer und externer Rotation sowie die Kopplung der inneren Rotatoren untereinander vernachlässigt. Als Konsequenz lassen sich kinetische und potentielle Energie jeweils als Summe der Energien der einzelnen Freiheitsgrade schreiben und die Zustandssumme lässt sich einfacherweise als Produkt formulieren:

$$Q = Q_{\text{extrot}} \prod_{i=1}^n q_{\text{introt},i}. \quad (5.9)$$

Dieses Modell wurde in Vergangenheit bereits erfolgreich auf kinetische (siehe z.B. Ref. [92, 94]) und thermodynamische (siehe z.B. Ref. [95]) Problemstellungen angewendet. An dieser Stelle sei die Arbeit von Vansteenkiste *et al.* [95] erwähnt, in der der Einfluss der theoretischen Behandlung der gehinderten inneren Rotation auf die Wärmekapazität und Entropie von n-Alkanen bis $n = 10$ untersucht wurde. Für die Entropie ergab sich dabei eine hervorragende Übereinstimmung zwischen den mit dem eindimensionalen Modell berechneten Entropien und den experimentellen Werten (Abweichung bei $T = 300$ K für Ethan: $0,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, für Decan: $5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) während die harmonische Näherung für steigende Kettenlängen immer größere Abweichungen ergab und die experimentellen Werte signifikant unterschätzte (Abweichung bei $T = 300$ K für Ethan: $1,4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, für Decan: $52 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

In einer Arbeit von van Speybroeck *et al.* [93] wurde der Ursache für die sehr gute Reproduzierbarkeit der experimentellen Entropien von n-Alkanen mit dem eindimensionalen Modell nachgegangen. Am Beispiel von n-Pentan und n-Hexan wurde dabei das eindimensionale Modell mit einem Modell verglichen, in dem alle Kopplungen, die von den nichtsymmetrischen inneren Rotatoren (Ethyl- und Propylrotatoren) ausgehen, exakt berücksichtigt wurden. Es wurde untersucht, welche Auswirkung die Vernachlässigung der Kopplungen über die kinetische bzw. potentielle Energie auf die klassische Zustandssumme (Gl. 5.7) hat. Dabei wurde festgestellt, dass die Vernachlässigung der Kopplung über die kinetische Energie eine Verkleinerung von Q_{rot} im Vergleich zum exakt gekoppelten Modell zur Folge hat. Über die potentielle Energie führt die Vernachlässigung der Kopplung zu einer Überschätzung von Q_{rot} im Vergleich zum gekoppelten Modell. Beide Effekte sind gegenläufig und führen somit zu einer Fehlerkompensation bezüglich Q_{rot} .

Qualitativ können die beiden Effekte, die über den Beitrag der kinetischen und potentiellen Energie auf die Zustandssumme ausgeübt werden, so verstanden werden: Eine Kopplung der internen Rotatoren und die Winkelabhängigkeit des reduzierten Trägheitsmoments I_{red} (siehe Gl. 5.11) führen dazu, dass das reduzierte Trägheitsmoment um eine Bindung im Mittel größer ist als im eindimensionalen Modell angenommen. Somit folgt

über die Determinante der Matrix \mathbf{A} ein geringerer Beitrag der kinetischen Energie zur Zustandssumme im eindimensionalen Modell. Die Vernachlässigung der Kopplung führt bezüglich der potentiellen Energie V zu zwei Effekten: Zum einen wird im eindimensionalen Modell die Anzahl der stabilen Konformere unterschätzt, zum anderen wird im Mittel der Wert von V unterschätzt. Letzteres führt zu einer Überschätzung des Boltzmannfaktors $\exp\left(-\frac{V(\phi_1, \dots, \phi_n)}{k_B T}\right)$ in Gl. 5.7 im eindimensionalen Modell.

Nach van Speybroeck *et al.* [93] kann das gute Verhalten des eindimensionalen Modells jedoch nicht von n-Alkanen auf beliebig andere Molekülklassen übertragen werden: Es wurde festgestellt, dass für Moleküle, bei denen eine Alkylgruppe mit einem schweren Rest, beispielsweise einer Phenylgruppe, verbunden ist, zwar der Einfluss der potentiellen Energie ähnlich dem bei n-Alkanen ist. Durch die vergleichsweise schwere und rigide Phenylgruppe variiert jedoch das reduzierte Trägheitsmoment nicht so stark mit dem Rotationswinkel wie bei n-Alkanen. Somit ist die Unterschätzung des Beitrages der kinetischen Energie auf die Zustandssumme im eindimensionalen Modell für diesen Fall nicht so stark ausgeprägt. Dies führt insgesamt zu einer Überschätzung der Zustandssumme im eindimensionalen Modell im Vergleich zum gekoppelten Modell.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden gehinderte innere Rotatoren nur bei offenkettigen Molekülen ohne rigiden Rest untersucht. Für diese Fälle sollte das eindimensionale Modell eine geeignete Näherung darstellen.

5.3 Berechnung der Energieeigenwerte

Um die Energieeigenwerte für einen gehinderten inneren Rotator innerhalb der eindimensionalen Näherung quantenmechanisch zu berechnen, muss die Schrödingergleichung für dieses Problem gelöst werden:

$$-\frac{\hbar^2}{2I_{\text{red}}}\frac{\partial^2\Psi}{\partial\phi^2} + V(\phi)\Psi = E\Psi \quad (5.10)$$

Innerhalb der in der vorliegenden Arbeit implementierten Modelle wird das reduzierte Trägheitsmoment I_{red} aus den Trägheitsmomenten I_1 und I_2 der beiden Fragmente bezüglich der inneren Rotationsachse berechnet:

$$I_{\text{red}} = \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2}. \quad (5.11)$$

Hierbei gilt es zu beachten, dass dieser Ausdruck streng genommen nur für symmetrische Kreisel gültig ist, da für alle anderen Fälle der Wert von I_1 und I_2 und damit auch von I_{red} eine Funktion des Rotationswinkels ϕ ist und zudem eine Kopplung zur äußeren Rotation besteht. Obwohl Ausdrücke für I_{red} existieren [96], die die Winkelabhängigkeit und teilweise auch die Kopplung zur äußeren Rotation berücksichtigen, werden diese Effekte im eindimensionalen Modell vernachlässigt. Stattdessen wird I_{red} aus der Gleichgewichtsgeometrie des stabilsten Isomers berechnet.

Das eindimensionale Rotationspotential $V(\phi)$ erhält man aus quantenchemischen Rechnungen durch einen relaxierten Potentialscan. Hier wird bei fest vorgegebenen Werten eines Diederwinkels ϕ , der die entsprechende innere Rotation charakterisiert, für die verbleibenden $3N - 7$ Freiheitsgrade eine Geometrieoptimierung durchgeführt. Durch Veränderung des Diederwinkels erhält man das Rotationspotential $V(\phi)$ als Funktion dieses Winkels. In Vergangenheit wurde oftmals ein unrelaxierter Scan durchgeführt (siehe Ref. [95] für eine Diskussion), d.h. die Geometrie bezüglich der verbleibenden $3N - 7$ Freiheitsgrade wurde nach der Variation des Diederwinkels nicht optimiert und stattdessen nur die Energie anhand der nicht optimierten Geometrie berechnet. Da das so berechnete Potential nicht dem Weg minimaler Energie entspricht, ist der relaxierte Scan diesem vorzuziehen.

Dem berechneten Rotationspotential wird zweckmäßigerweise eine Fourier-Reihe mit den Parametern V_0 , V_k^c und V_l^s angepasst:

$$V(\phi) = V_0 + \sum_{k=1}^{k_{\text{max}}} V_k^c \cos k\phi + \sum_{l=1}^{l_{\text{max}}} V_l^s \sin l\phi. \quad (5.12)$$

Die Anzahl der Sinus- und Cosinusterme ist im Prinzip frei wählbar, in der Praxis werden die Hinderungspotentiale jedoch für $k, l \leq 10$ genügend genau wiedergegeben.

Es existieren bereits Programme, mit denen der Beitrag von gehinderten inneren Rotatoren zur Zustandssumme sowie zu den thermodynamischen Funktionen S und C_v berechnet werden kann [91]. Für die Anwendungen in dieser Arbeit ist allerdings die Kenntnis der Energieniveaus notwendig, die mit diesen Programmen nicht ausgegeben werden können. Da die Programmcodes nicht verfügbar waren, war es nicht möglich, die Programme entsprechend zu konfigurieren. Deshalb wurde es im Rahmen der vorliegenden Arbeit notwendig, ein Programm zu erstellen, das diese Anforderungen erfüllt. Dazu wurden zwei Methoden umgesetzt, die im Folgenden beschrieben werden.

5.3.1 Modell A

Dieses Modell basiert auf der Arbeit von Lewis *et al.* [97]. Gegenüber der Originalarbeit wurde in der vorliegenden Arbeit die Fourier-Reihe um Sinusglieder erweitert (Gl. 5.12), wodurch man mehr Flexibilität bei der Anpassung der Rotationspotentiale erhält. Dies erforderte die Reformulierung der Vorschrift für die Konstruktion der Hamiltonmatrix (siehe unten).

Die Schrödingergleichung (Gl. 5.10) wird für dieses Modell in der Form

$$\hat{H}'\Psi = \lambda\Psi \quad (5.13)$$

mit $\lambda = E/B_{\text{red}}$ und $\hat{H}' = \hat{H}/B_{\text{red}}$ geschrieben. B_{red} ist die reduzierte Rotationskonstante (in der Einheit einer Energie) und berechnet sich zu $B_{\text{red}} = \hbar^2/(2I_{\text{red}})$.

Zum Lösen der Schrödingergleichung (5.13) wird die Wellenfunktion Ψ in der Basis der Wellenfunktionen ψ_m des freien Rotators

$$\psi_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp im\phi \quad \text{mit } m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (5.14)$$

entwickelt. Für eine praktischen Umsetzung ist es sinnvoll, diese Wellenfunktionen in der Sinus- und Cosinusbasis auszudrücken:

$$\psi_n^g = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos n\phi \quad n = 1, 2, \dots, N \quad (5.15)$$

$$\psi_0^g = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \quad (5.16)$$

$$\psi_m^u = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin m\phi \quad m = 1, 2, \dots, N. \quad (5.17)$$

Die Indizes g und u stehen hierbei für *gerade* bzw. *ungerade*.

Die Wellenfunktion Ψ_i zum korrespondierenden Energieeigenwert E_i für einen gehinderten inneren Rotator lässt sich als Linearkombination der Wellenfunktionen des freien Rotators ψ_j schreiben:

$$\Psi_i = \sum_j^N c_{ij} \psi_j. \quad (5.18)$$

Gesucht wird nun der Erwartungswert des Hamiltonoperators \hat{H}' (Gl. 5.13). Dieses Problem lässt sich in Matrixschreibweise in Form der $(2N+1) \times (2N+1)$ -dimensionalen

Hamilton-Matrix \mathbf{H}' schreiben. Die Komponenten von \mathbf{H}' sind über die Beziehung

$$H'_{nm} = \int \psi_n^* \hat{H}' \psi_m d\phi \quad (5.19)$$

definiert. Der Hamiltonoperator \hat{H}' in Gl. 5.13 lautet ausgeschrieben:

$$\hat{H}' = -\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{B_{\text{red}}} \left(V_0 + \sum_k V_k^c \cos k\phi + \sum_l V_l^s \sin l\phi \right). \quad (5.20)$$

Für die in den Matrixelementen in Gl. 5.19 auftretenden Integrale mit dem Hamiltonoperator \hat{H}' (Gl. 5.20) existieren eindeutige analytische Lösungen [98] (es gilt: $H'_{n'm} = \int \psi_n^g \hat{H}' \psi_m^u d\phi =: \langle n' | \hat{H}' | m \rangle$ und $S_i = V_i / B_{\text{red}}$):

$$\langle n' | \hat{H}' | n \rangle = (n^2 + S_0) \delta_{n'n} + \frac{1}{2} \sum_k S_k^c (\delta_{n'+n,k} + \delta_{|n'-n|,k}) \quad (5.21)$$

$$\langle n' | \hat{H}' | m \rangle = \frac{1}{2} \sum_l S_l^s (\delta_{n'+m,l} + \delta_{m-n',l} - \delta_{n'-m,l}) \quad (5.22)$$

$$\langle m' | \hat{H}' | n \rangle = \frac{1}{2} \sum_l S_l^s (\delta_{n+m',l} - \delta_{n-m',l} + \delta_{m'-n,l}) \quad (5.23)$$

$$\langle m' | \hat{H}' | m \rangle = (m^2 + S_0) \delta_{m'm} + \frac{1}{2} \sum_k S_k^c (-\delta_{m'+m,k} + \delta_{|m'-m|,k}) \quad (5.24)$$

$$\langle 0 | \hat{H}' | n \rangle = \langle n' | H' | 0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_k S_k^c \delta_{n,k} \quad (5.25)$$

$$\langle 0 | \hat{H}' | m \rangle = \langle m' | H' | 0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_l S_l^s \delta_{m,l} \quad (5.26)$$

Eine Diagonalisierung von \mathbf{H}' liefert die Eigenwerte λ_i und die Koeffizienten c_{ij} (Gl. 5.18) als Komponenten der Eigenvektoren zum dazugehörigen Eigenwert λ_i . Die Energieeigenwerte E_i können aus λ_i berechnet werden (es gilt: $E_i = \lambda_i B_{\text{red}}$, siehe oben). Aus den Koeffizienten c_{ij} kann die zum Eigenwert E_i gehörige Wellenfunktion Ψ_i berechnet werden. Da in der vorliegenden Arbeit lediglich die Energieeigenwerte und nicht die Wellenfunktionen benötigt wurden, konnte auf eine Berechnung der Eigenvektoren verzichtet werden.

Die Berechnung der Eigenwerte der reellen, nichtsymmetrischen Matrix \mathbf{H}' wurde mittels des in der vorliegenden Arbeit geschriebenen FORTRAN-Programmes EigenMSinII realisiert. Hierfür wurden die Routinen ELMHES und HQR aus Ref. [99] verwendet. Mit ELMHES wurde die Matrix \mathbf{H}' zunächst auf eine sog. obere Hessenbergform ge-

bracht, von der dann mit der Routine HQR die entsprechenden Eigenwerte durch eine QR-Zerlegung berechnet wurden. Zur Berechnung des reduzierten Trägheitsmoments I_{red} wurde die Unteroutine MOMINERT aus dem frei erhältlichen Multiwell-Programmpaket [21] eingebaut.

Zur praktischen Berechnung der Energieeigenwerte gilt es zu beachten, dass die Eigenwerte für eine steigende Anzahl an Basisfunktionen konvergieren müssen. In Testrechnungen war für $N = 600$ (dies entspricht einer 1201×1201 -dimensionalen Matrix \mathbf{H}') eine Genauigkeit innerhalb von zwei Nachkommastellen (Einheit: cm^{-1}) gegeben.

5.3.2 Modell B

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine zweite Methode zur Berechnung von Energieeigenwerten durch Lösen der Schrödingergleichung (Gl. 5.10) programmiert. Die Grundidee besteht in einer Zerlegung des Hinderungspotentials $V(\phi)$ in konstante Bereiche V_j , innerhalb derer die Schrödingergleichung exakt gelöst werden kann. Durch die Randbedingungen $\Psi_j = \Psi_{j+1}$ und $\frac{d\Psi_j}{d\phi} = \frac{d\Psi_{j+1}}{d\phi}$ sind die Wellenfunktionen für die separaten Potentialabschnitte miteinander verknüpft, was zur Berechnung der Eigenwerte des Rotationsproblems verwendet werden kann [100, 101].

Innerhalb dieses Modells wird zunächst ausgenutzt, dass bei Vorliegen einer Symmetrie, die durch die Symmetriezahl σ_{HIR} charakterisiert ist, das Potential in σ_{HIR} identische Bereiche mit der Breite Φ_{per} zerlegt werden kann:

$$\Phi_{\text{per}} = \frac{2\pi}{\sigma_{\text{HIR}}}. \quad (5.27)$$

Somit gilt für das Potential

$$V(\phi + p\Phi_{\text{per}}) = V(\phi) \quad \text{mit} \quad p = 1, 2, \dots, \sigma_{\text{HIR}} \quad (5.28)$$

Da die physikalischen Eigenschaften für verschiedene Perioden identisch sein müssen, dürfen sich die Wellenfunktionen an zwei Punkten ϕ und $\phi + p\Phi_{\text{per}}$ höchstens um den konstanten Phasenfaktor

$$\lambda = \lambda_q = \exp\left(\frac{i2\pi q}{\sigma_{\text{HIR}}}\right) \quad \text{mit} \quad q = p - 1 \quad (5.29)$$

unterscheiden:

$$\Psi(\phi + p\Phi_{\text{per}}) = \lambda_q \Psi(\phi). \quad (5.30)$$

Innerhalb einer Periode erfolgt nun eine Unterteilung des Potentials in N identisch breite Abschnitte w :

$$w = \frac{\Phi_{\text{per}}}{N} \quad (5.31)$$

Der konstante Wert von V innerhalb eines Abschnitts entspricht hierbei dem Mittelwert von V an den Grenzen:

$$V_j = \frac{1}{2} [V(\phi_j) + V(\phi_{j+1})]. \quad (5.32)$$

Aus Symmetriegründen muss gelten:

$$V_{pN+j} = V_j. \quad (5.33)$$

Der Vorteil dieser Vereinfachung ist, dass innerhalb eines jeden Potentialbereichs V_j die Schrödingergleichung (Gl. 5.10) exakt lösbar ist. Man erhält als allgemeine Lösung für die Wellenfunktion [100, 101]:

$$\Psi_j(\phi) = a_j \cosh(\gamma_j(\phi - \phi_j)) + b_j \frac{\sinh(\gamma_j(\phi - \phi_j))}{\gamma_j} \quad (5.34)$$

mit

$$\gamma_j = \sqrt{\frac{2I_{\text{red}}}{\hbar^2} (V_j - E)} \quad (5.35)$$

und den Koeffizienten a_j und b_j . Durch die Randbedingungen $\Psi_j = \Psi_{j+1}$ und $\frac{d\Psi_j}{d\phi} = \frac{d\Psi_{j+1}}{d\phi}$ sind die Koeffizienten a_j, b_j, a_{j+1} und b_{j+1} miteinander verknüpft über die Beziehung

$$\begin{pmatrix} a_j \\ b_j \end{pmatrix} = \mathbf{K}[\gamma_j, w] \begin{pmatrix} a_{j+1} \\ b_{j+1} \end{pmatrix}. \quad (5.36)$$

Die 2×2 Matrix \mathbf{K} ist hierbei definiert durch:

$$\mathbf{K}[\gamma, w] = \begin{pmatrix} \cosh(\gamma w) & -\frac{\sinh(\gamma w)}{\gamma} \\ -\gamma \sinh(\gamma w) & \cosh(\gamma w) \end{pmatrix}. \quad (5.37)$$

Durch Ausnutzen der Bedingung in Gl. 5.36 können die Koeffizienten a_j und b_j innerhalb einer Periode eliminiert werden und man erhält:

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ b_1 \end{pmatrix} = \Pi_{\text{per}} \begin{pmatrix} a_{N+1} \\ b_{N+1} \end{pmatrix}. \quad (5.38)$$

Die 2×2 Matrix Π_{per} ist das Produkt der einzelnen Matrizen \mathbf{K} innerhalb einer Periode:

$$\Pi_{\text{per}} = \mathbf{K}[\gamma_1, w] \mathbf{K}[\gamma_2, w] \cdots \mathbf{K}[\gamma_N, w]. \quad (5.39)$$

Aufgrund der Periodizitätsbedingung (Gl. 5.30) gilt für alle $j = 1, 2, \dots, N$:

$$\begin{pmatrix} a_{N+j} \\ b_{N+j} \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} a_j \\ b_j \end{pmatrix}. \quad (5.40)$$

Gemeinsam mit Gl. 5.38 führt dies auf das 2×2 -Matrizeigenwertproblem

$$(\Pi_{\text{per}} - \lambda^{-1} \mathbf{I}) \begin{pmatrix} a_1 \\ b_1 \end{pmatrix} = 0. \quad (5.41)$$

\mathbf{I} ist hierbei die Einheitsmatrix. Der Wert für λ ist durch Gl. 5.29 festgelegt. Für eine nichttriviale Lösung von 5.41 kann die Bedingung

$$\text{Sp}\Pi_{\text{per}} - 2 \cos \left(\frac{2\pi q}{\sigma_{\text{HIR}}} \right) = 0 \quad \text{mit} \quad q = 0, 1, 2, \dots, \sigma_{\text{HIR}} - 1 \quad (5.42)$$

abgeleitet werden (vgl. Abb 5.4) [100, 101]. $\text{Sp}\Pi_{\text{per}}$ ist dabei die Spur der Matrix Π_{per} .

Zur Berechnung der Energieeigenwerte muss γ_j (Gl. 5.35) als Funktion der Energie E für alle einzelnen Potentialabschnitte V_j berechnet werden. Daraus können die \mathbf{K} -Matrizen konstruiert werden, aus denen dann die Spur von Π_{per} berechnet werden kann. $\text{Sp}\Pi_{\text{per}}(E)$ ist eine um den Wert null oszillierende Funktion (Abb 5.4). Die Energieeigenwerte für das Rotationsproblem ergeben sich aus der Lösung der Gl. 5.42 für alle erlaubten Werte von q . Da sich jedoch $\text{Sp}\Pi_{\text{per}}$ nicht als einen analytischen Ausdruck schreiben lässt, muss theoretisch eine sehr feine Energieauflösung bei der Berechnung von $\text{Sp}\Pi_{\text{per}}$ gewählt werden, um sicherzustellen, dass alle Nullstellen gefunden werden. Dies erfordert einen hohen Rechenaufwand. Um dieses Problem zu umgehen, wird zunächst mit einer vom Benutzer wählbaren Auflösung die Funktion $\text{Sp}\Pi_{\text{per}}(E)$ nach Extrempunkten durchsucht: Gl. 5.42 kann nur zwischen zwei benachbarten Extrema von $\text{Sp}\Pi_{\text{per}}(E)$ erfüllt sein. Der kleinste Abstand zwischen zwei benachbarten Extrema bestimmt somit die erforderliche Auflösung für die Suche nach den Nullstellen in Gl. 5.42.

Diese Methode wurde in der vorliegenden Arbeit im FORTRAN-Programm EigenVal umgesetzt. Das Programm erfordert als Eingabe die Fourierkoeffizienten des Hinderungspotentials (Gl. 5.12) (es müssen jeweils zehn Werte für die Sinus- und Cosinusterme eingegeben werden), das reduzierte Trägheitsmoment I_{red} , die Grenzenergie E_{Grenz} , bis zu der

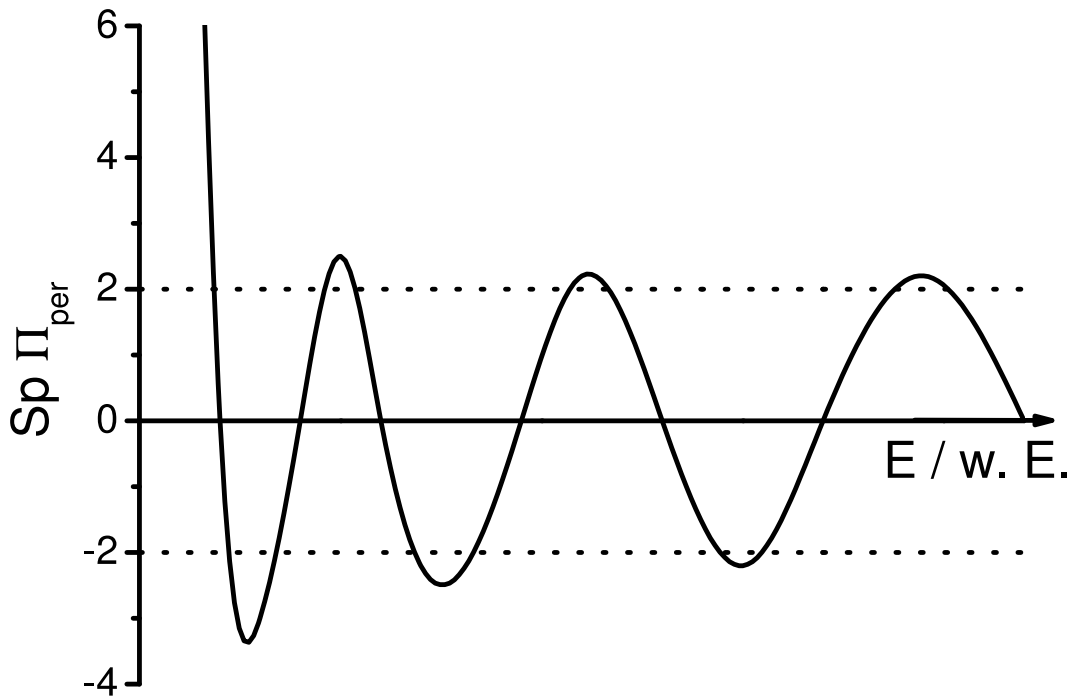


Abbildung 5.4: Schematischer Verlauf von $\text{Sp}\Pi_{\text{per}}$ als Funktion der Energie E . Für $\sigma_{\text{HIR}} = 1$ ergeben sich die Energieeigenwerte als Schnittpunkte der Kurve mit $\text{Sp}\Pi_{\text{per}} = 2$.

die Energieeigenwerte bestimmt werden sollen, die Periodizität des Potentials σ_{HIR} (in der vorliegenden Form können die Fälle $\sigma_{\text{HIR}} = 1, 2, 3$ behandelt werden), die Auflösung des Potentials in N Bereiche innerhalb einer Periode (für den Testlauf zur Bestimmung des minimalen Abstands zweier benachbarter Extrema kann eine davon abweichende Schrittweite N_{scan} gewählt werden), sowie die Energieschrittweite Scan_{sc} , innerhalb der nach Extrema gesucht werden soll. In Testrechnungen wurden für die Parameter $N = 1000$, $N_{\text{scan}} = 10$ und $\text{Scan}_{\text{sc}} = 1 \text{ cm}^{-1}$ Ergebnisse erhalten, die mit ausreichender Genauigkeit mit den Ergebnissen übereinstimmen, die mit dem Modell A berechnet wurden.

5.3.3 Vergleich der beiden Modelle

Während das Modell B zwar prinzipiell sehr intuitiv ist, ist seine Anwendung im Vergleich zum Modell A, das praktisch keine Benutzerintervention erfordert, wie oben diskutiert relativ umständlich. Deshalb wurde für die Anwendungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit praktisch ausschließlich das Modell A verwendet. Da beide Modelle jedoch auf völlig unterschiedlichen theoretischen Ansätzen beruhen, ist es sinnvoll, die Ergebnisse gegenseitig zu verifizieren. In Testrechnungen zeigte sich in allen Fällen eine Übereinstimmung

der berechneten Energieeigenwerte mit einer Genauigkeit von zwei Nachkommastellen (Einheit: cm^{-1}).

5.4 Korrektur der Zustandssumme

Sind die Energieeigenwerte E_i für einen eindimensionalen gehinderten inneren Rotator bestimmt, lässt sich die Zustandssumme formulieren:

$$q_{\text{HIR}} = \frac{1}{\sigma_{\text{HIR}}} \sum_{i=0}^{i_{\text{max}}} \exp\left(-\frac{E_i - E_0}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (5.43)$$

Die Symmetriezahl σ_{HIR} entspricht dabei der Periodizität des zugrundeliegenden Potentials (z.B. $\sigma_{\text{HIR}} = 3$ für Ethan; vgl. Kap. 5.3.2).

Es stellt sich an dieser Stelle die Frage, wie die Molekülzustandssumme um den Beitrag der gehinderten inneren Rotation zu korrigieren ist. Da innerhalb der eindimensionalen Näherung die Kopplung zwischen innerer und äußerer Rotation vernachlässigt wird, betrifft die Korrektur lediglich die Zustandssumme für die inneren Freiheitsgrade. Ausgangspunkt ist die harmonische Näherung (vgl. Gl. 4.60):

$$Q_{\text{int}} = Q_{\text{HO}} = \prod_{i=1}^N q_{\text{HO},i} = \prod_{i=1}^N \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\tilde{\nu}_i}{k_{\text{B}}T}\right)\right]^{-1}. \quad (5.44)$$

Um gehinderte innere Rotatoren zu berücksichtigen, erscheint es zunächst naheliegend, diejenigen m Freiheitsgrade, die Torsionen entsprechen, in der harmonischen Zustandssumme (Gl. 5.44) nicht zu berücksichtigen und an ihrer Stelle die m Zustandssummen für die eindimensionalen gehinderten inneren Rotatoren (Gl. 5.43) zu verwenden:

$$Q_{\text{int}} = Q_{\text{korr}} = \prod_{i=1}^{N-m} q_{\text{HO},i} \prod_{j=1}^m q_{\text{HIR},j}. \quad (5.45)$$

Diejenigen m Freiheitsgrade, die Torsionen entsprechen, müssen nach einer Normalkoordinatenanalyse über eine Visualisierung der Verrückungen der Atome aus der Gleichgewichtslage identifiziert werden. Die korrespondierenden Schwingungswellenzahlen werden dann nicht in die Berechnung der harmonischen Zustandssumme (Gl. 5.44) mit einbezogen. Üblicherweise wird heutzutage die Variante $Q_{\text{int}} = Q_{\text{korr}}$ angewendet (siehe Diskussion in Ref. [102]). Sie ist zwar scheinbar intuitiv, ein ganz wesentlicher Effekt wird dabei jedoch nicht beachtet: Die Normalmoden, die nach einer Normalkoordinatenanalyse

als Torsionsfreiheitsgrade identifiziert werden, bestehen bis auf wenige Ausnahmen (z.B. Ethan) nicht aus einer isolierten Torsionsbewegung um eine einzelne Bindung. Vielmehr bestehen diese Moden aus einer Superposition verschiedener Bewegungen, sind also im Ortsraum vieldimensional. Die gehinderte innere Rotation in der eindimensionalen Näherung entspricht hingegen immer einer eindimensionalen Bewegung, da sie lediglich Funktion eines einzelnen Diederwinkels ist. Die im Allgemeinen vieldimensionale Normalmode und die eindimensionale gehinderte innere Rotation bilden somit völlig unterschiedliche Konfigurationsräume ab. Ein weiterer Aspekt führt bei Anwendung der Näherung $Q_{\text{int}} = Q_{\text{korr}}$ zu einem praktischen Problem: Durch eine starke Kopplung bereitet die Identifizierung der Normalmoden, die Torsionen entsprechen, vor allem bei offenkettigen Molekülen für steigende Kettenlängen immer größere Schwierigkeiten.

Diese Probleme werden durch ein jüngst [93, 94, 102] vorgeschlagenes Verfahren umgangen. Die Zustandssumme wird dabei folgendermaßen korrigiert:

$$Q_{\text{int}} = Q_{\text{korr}}^* = \prod_{i=1}^N q_{\text{HO},i} \prod_{j=1}^m \frac{q_{\text{HIR},j}}{q_{\text{HO},j}^*}. \quad (5.46)$$

Hier ist $q_{\text{HO},j}^*$ die harmonische Zustandssumme für den eindimensionalen Torsionsfreiheitsgrad. Die korrespondierende Schwingungswellenzahl berechnet sich zu

$$\tilde{\nu}^* = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f^*}{I_{\text{red}}}} \quad (5.47)$$

mit der zweiten Ableitung des Rotationspotentials an seinem globalen Minimum

$$f^* = \left[\frac{d^2 V(\phi)}{d\phi^2} \right]_0. \quad (5.48)$$

Innerhalb dieser Methode werden auch die Torsionsfreiheitsgrade in Q_{HO} belassen. Der Einfluss der gehinderten inneren Rotation auf die Zustandssumme wird für jeden eindimensionalen Torsionsfreiheitsgrad durch den Faktor $q_{\text{HIR},j}/q_{\text{HO},j}^*$ berücksichtigt. Dieses Verfahren hat den praktischen Vorteil, dass die oben erwähnte Schwierigkeit entfällt, Normalmoden zu identifizieren, die Torsionsfreiheitsgraden entsprechen.

An dieser Stelle stellt sich die Frage, wie sich die unterschiedlichen Näherungen auf beobachtbare Größen auswirken. Dies wird im folgenden Kapitel diskutiert.

5.5 Berechnung der Entropien für n-Alkane

Obwohl der Fokus in der vorliegenden Arbeit auf der experimentellen und theoretischen Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten liegt, erscheint es sinnvoll, zunächst den Einfluss der gehinderten inneren Rotation auf die Entropie von n-Alkanen zu untersuchen, da für diese Moleküle verlässliche experimentelle Daten für die Entropie bekannt sind [103].

Es existieren bereits Arbeiten, die sich mit der Berechnung der Entropien von n-Alkanen [104] und insbesondere mit dem Einfluss gehinderter innerer Rotation [95] beschäftigen. Der Schwerpunkt der Entropieberechnungen in der vorliegenden Arbeit lag zum einen auf der Verifizierung der implementierten Methoden, zum anderen war der Einfluss der unterschiedlichen Näherungen für Q_{int} von Interesse - ein Aspekt, für den es in der Literatur bislang keine systematischen Untersuchungen gibt.

Die Berechnung der Entropie für n-Alkane erfolgte bis $n=16$ unter Berücksichtigung gehinderter innerer Rotation. Alle erforderlichen Parameter wurden quantenchemisch mit dem Gaussian03-Programmpaket berechnet [105]. Geometrieoptimierung, Frequenzberechnung, sowie die Berechnung der eindimensionalen Rotationspotentiale erfolgte dabei mit Dichtefunktionaltheorie auf B3LYP/6-31G(d)-Niveau [74, 75]. Die harmonischen Schwingungswellenzahlen wurden unskaliert eingesetzt. Dies führte zu einer besseren absoluten Übereinstimmung der berechneten Entropien mit den experimentellen Werten im Vergleich zur Verwendung eines einheitlichen Skalierungsfaktors von 0,961 [106]. Die für die harmonischen Schwingungswellenzahlen verwendeten Skalierungsfaktoren stellen für die Schwingungen mit kleinen Wellenzahlen, welche im Wesentlichen zur Schwingungsentropie beitragen, eine schlechte Näherung dar [106]. Die Berechnung der molaren Entropie erfolgte mit Gl. 5.3. Die gehinderte innere Rotation wurde in der Zustandssumme über die drei verschiedenen Modellansätze $Q_{\text{int}} = Q_{\text{HO}}$, $Q_{\text{int}} = Q_{\text{korr}}$ und $Q_{\text{int}} = Q_{\text{korr}}^*$ berücksichtigt (siehe Kap. 5.4).

Die Ergebnisse der Berechnungen und der Vergleich zu den experimentellen Werten [103] für die Entropie S sind in den Abbildungen 5.5 und 5.6 dargestellt. Es lassen sich daraus einige interessante Schlussfolgerungen ableiten.

- Nach Abb. 5.6 nimmt die Abweichung der berechneten Entropien untereinander und zu den experimentellen Werten mit steigender Kettenlänge der Alkane zu. Die Temperaturabhängigkeit dieser Abweichungen ist nach Abb. 5.5 schwach.
- Die harmonische Näherung ($Q_{\text{int}} = Q_{\text{HO}}$) führt zu einer systematischen Unterschätzung der experimentellen Werte für S .

5. Gehinderte innere Rotation - Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstante

- Mit der Näherung $Q_{\text{int}} = Q_{\text{korr}}$ werden die experimentellen Werte für S systematisch überschätzt.
- Die Näherung $Q_{\text{int}} = Q_{\text{korr}}^*$ führt zu einer hervorragenden Übereinstimmung mit den experimentellen Werten für S . Es ergibt sich keine systematische Abhängigkeit von der Kettenlänge (vgl. Abb. 5.6).

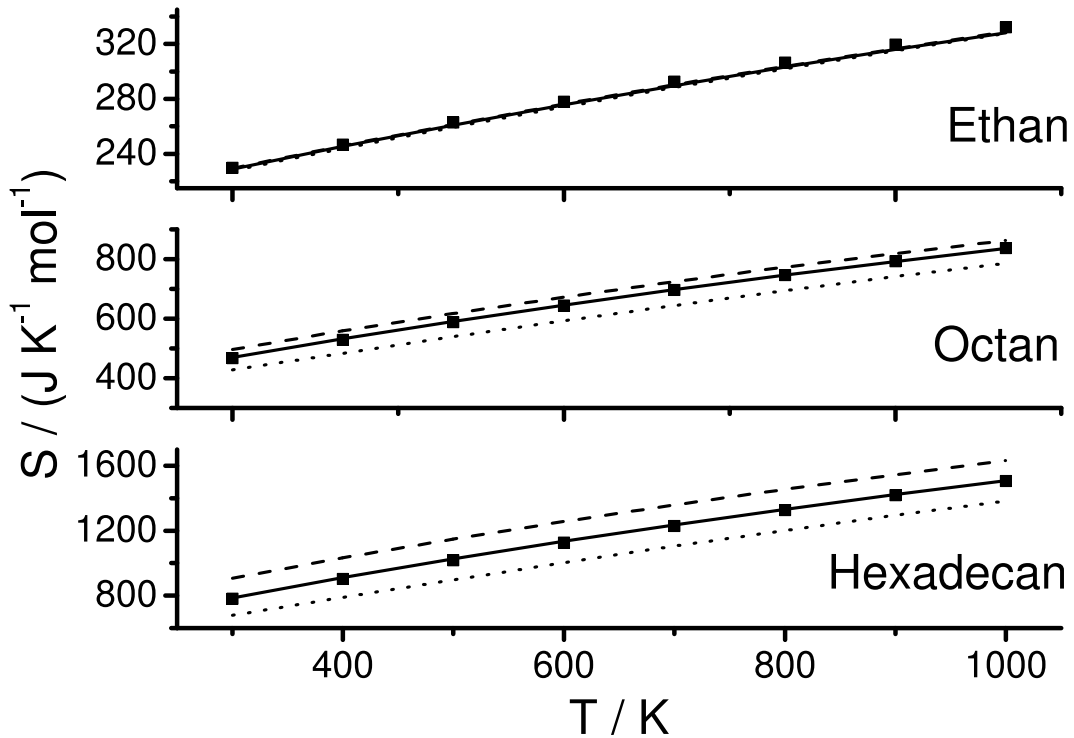


Abbildung 5.5: Modellabhängigkeit der Entropie $S(T)$ für Ethan, Octan und Hexadecan. Quadrate: experimentelle Werte [103]; Linien: berechnete Werte, diese Arbeit (gepunktet: $Q_{\text{int}} = Q_{\text{HO}}$; gestrichelt: $Q_{\text{int}} = Q_{\text{korr}}$; durchgezogen: $Q_{\text{int}} = Q_{\text{korr}}^*$). Für weitere Erläuterungen siehe Text.

Das zunächst überraschende Ergebnis ist, dass es von entscheidender Bedeutung ist, wie die gehinderte innere Rotation in der Zustandssumme Q_{int} berücksichtigt wird. Es zeigt sich eindeutig, dass die Näherung $Q_{\text{int}} = Q_{\text{korr}}$ hierbei nicht adäquat ist. Dieser Punkt wurde in der Literatur bislang fast ausnahmslos *nicht* beachtet! Einzig von van Cauter *et al.* [94] wurde bei theoretischen Untersuchungen zur Geschwindigkeitskonstante für die Addition von Ethen an eine Alkylradikalkette festgestellt, dass bei Anwendung der Näherung $Q_{\text{int}} = Q_{\text{korr}}$ die Geschwindigkeitskonstante für steigende Kettenlängen divergiert, während für $Q_{\text{int}} = Q_{\text{korr}}^*$ eine Konvergenz gegeben ist.

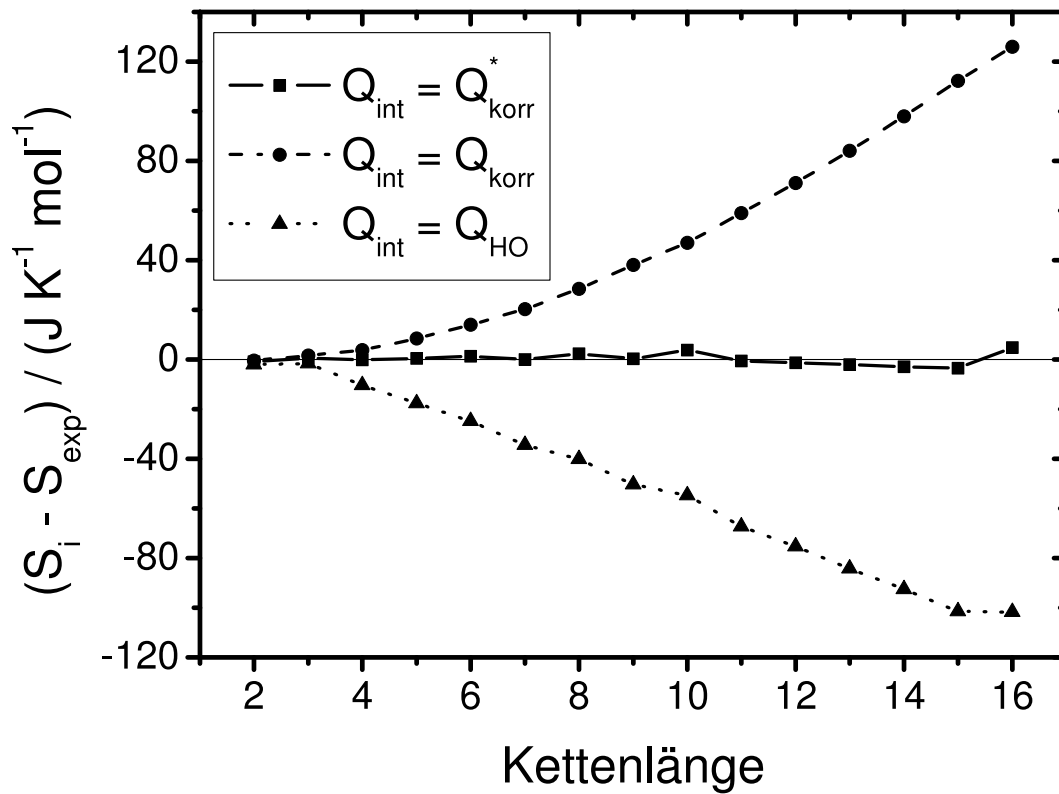


Abbildung 5.6: Abweichung der berechneten Werte der Entropie von den experimentellen Daten bei $T = 300 \text{ K}$.

Es stellt sich hier natürlich die Frage, wieso Ergebnisse für die Näherungen $Q_{\text{int}} = Q_{\text{korr}}$ und $Q_{\text{int}} = Q_{\text{korr}}^*$ so unterschiedlich sind. Der praktische Grund besteht darin, dass die aus den eindimensionalen Rotationspotentialen berechneten Wellenzahlen ν^* für die vorliegenden Moleküle allesamt kleiner waren als die entsprechenden Wellenzahlen der harmonischen Normalmoden, die Torsionen zugeordnet wurden. Eine kleinere Schwingungswellenzahl führt bei gegebener Temperatur zu einem größeren Wert der harmonischen Zustandssumme und damit zu einem größeren Wert für die Entropie S (vgl. Gl. 5.3). Bei Anwendung der Näherung $Q_{\text{int}} = Q_{\text{korr}}$ (Gl. 5.45) dividiert man die harmonische Zustandssumme Q_{HO} formal durch den Faktor $\prod_{j=1}^m q_{\text{HO},j}$, also durch einen kleineren Wert als bei Anwendung der Näherung $Q_{\text{int}} = Q_{\text{korr}}^*$ (Gl. 5.46), wo Q_{HO} durch $\prod_{j=1}^m q_{\text{HO},j}^*$ dividiert wird. Der physikalische Grund liegt vermutlich darin begründet, dass wie in Kap. 5.4 erwähnt bei Anwendung der Näherung $Q_{\text{int}} = Q_{\text{korr}}$ die vieldimensionale Normalmoden, die im Faktor $\prod_{j=1}^m q_{\text{HO},j}$ enthalten sind, und die eindimensionale gehinderte innere Rotationsmoden unterschiedliche Konfigurationsräume abbilden.

Um die Abhängigkeit der berechneten Entropie von der quantenmechanischen Methode abzuschätzen, wurde für n-Octan die Entropie zusätzlich mit Parametern ermittelt, die auf B3LYP/cc-pVTZ-Niveau [74, 107] berechnet wurden. Die maximale Unsicherheit im berechneten Wert für S kann hierbei auf ca. $5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ abgeschätzt werden, wobei ein hoher Anteil auf den verwendeten Skalierungsfaktor für die Schwingungswellenzahlen entfällt und die Abhängigkeit der berechneten Werte der Entropie von der verwendeten Näherung für Q_{int} bestätigt wird.

Es soll an dieser Stelle daran erinnert werden, dass die Entropiedifferenz von Übergangszustand und Reaktand in die Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten mit der Theorie des Übergangszustands direkt eingehen. Es ergeben sich somit wichtige Konsequenzen für solche Reaktionen, bei denen Reaktand und Übergangszustand eine unterschiedliche Anzahl an gehinderten inneren Rotationsfreiheitsgraden besitzen. Dies ist vor allem der Fall bei Ringschluss- und Isomerisierungsreaktionen. Verläuft eine solche Reaktion beispielsweise über einen sechsgliedrigen Übergangszustand, gehen auf dem Weg vom (offenkettigen) Reaktand zum zyklischen Übergangszustand formal fünf Torsionsfreiheitsgrade verloren. Legt man für eine solche Reaktion modellhaft n-Hexan als Reaktand zugrunde, so führt die Näherung $Q_{\text{int}} = Q_{\text{HO}}$ bei 300 K nach Abb. 5.6 zu einer Überschätzung der Reaktionsentropie um ca. $25 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ und die Näherung $Q_{\text{int}} = Q_{\text{kor}}r$ zu einer Unterschätzung um ca. $14 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Unter der Voraussetzung, dass alle übrigen molekularen Parameter sowie Energien korrekt vorliegen, würde somit im ersten Fall die thermische Geschwindigkeitskonstante im Hochdruckgrenzfall um den Faktor 20 überschätzt, im letzteren Fall um den Faktor 5 unterschätzt. Es sollte somit deutlich sein, dass bei der Berechnung von thermischen Geschwindigkeitskonstanten für Reaktionen von offenkettigen Spezies, die über zyklische Übergangszustände verlaufen, die gehinderte innere Rotation adäquat berücksichtigt werden muss, um realistische Werte für die Geschwindigkeitskonstante zu erhalten.

5.6 Berechnung spezifischer Geschwindigkeitskonstanten

Bis hierher wurde der Einfluss gehinderter innerer Rotation unter kanonischen Bedingungen diskutiert. Für viele Anwendungen der chemischen Kinetik, z.B. Mastergleichungsrechnungen, werden jedoch spezifische Geschwindigkeitskonstanten benötigt. Diese setzen sich aus der Zustandsdichte des Reaktanden $\rho(E)$ und der Summe der Zustände des Übergangszustands $W(E)$ zusammen (vgl. Gl. 4.42). Es stellt sich an dieser Stelle die

Frage, wie die gehinderte innere Rotation in $\rho(E)$ und $W(E)$ berücksichtigt werden kann. Hierbei kann zunächst grundsätzlich ausgenutzt werden, dass $\rho(E)$ und $W(E)$ über die Beziehung

$$\rho(E) = \frac{dW(E)}{dE} \quad (5.49)$$

bzw.

$$W(E) = \int_0^E \rho(\epsilon) d\epsilon \quad (5.50)$$

zusammenhängen.

Von den bereits in der Literatur existierenden Ansätzen sei hier insbesondere die von Troe [59] vorgeschlagene Näherung erwähnt. Troe argumentierte, dass der Übergang vom gehinderten zum freien Rotator relativ abrupt erfolgt. Zur Berechnung von $\rho(E)$ und $W(E)$ schlug er deshalb vor, für Energien oberhalb des Maximums des Rotationspotentials V_{\max} klassische Ausdrücke für den freien Rotator zu verwenden. Für $W(E)$ ergibt sich dafür der Ausdruck:

$$W(E) = \sqrt{\frac{8I_{\text{red}}E}{\hbar^2}} \quad \text{für } E > V_{\max} \quad (5.51)$$

Zur Berechnung von $W(E)$ für $E < V_{\max}$ ging Troe vom exakten klassischen Ausdruck für eine gehinderte innere Rotation aus und verwendete für das Rotationspotential V einen harmonischen Ansatz. Er erhielt

$$W(E) = \sqrt{\frac{8I_{\text{red}}E}{\hbar^2}} \sqrt{\frac{E}{4V_{\max}}} \quad \text{für } E < V_{\max} \quad (5.52)$$

Die entsprechenden Ausdrücke für $\rho(E)$ lassen sich durch Gl. 5.49 berechnen.

Um ausgehend von den Fällen $Q_{\text{int}} = Q_{\text{HO}}$, $Q_{\text{int}} = Q_{\text{korrr}}$ und $Q_{\text{int}} = Q_{\text{korrr}}^*$ (siehe Kap. 5.4) die Zustandsdichte $\rho(E)$ und die Summe der Zustände $W(E)$ zu berechnen, kann ausgenutzt werden, dass die Zustandssumme die Laplace-Transformierte \mathcal{L} der Zustandsdichte

$$Q(\beta) = \mathcal{L}\{\rho(E)\} = \int_0^\infty \rho(E) \exp(-E\beta) dE \quad (5.53)$$

mit $\beta = (k_{\text{B}}T)^{-1}$ ist. Zustandsdichte $\rho(E)$ und Summe der Zustände $W(E)$ lassen sich somit durch inverse Laplace-Transformation \mathcal{L}^{-1} aus der Zustandssumme berechnen [108]:

$$\rho(E) = \mathcal{L}^{-1}\{Q(\beta)\} \quad (5.54)$$

$$W(E) = \mathcal{L}^{-1}\left\{\frac{Q(\beta)}{\beta}\right\}. \quad (5.55)$$

Setzt sich die Zustandssumme $Q(\beta)$ multiplikativ aus einzelnen Zustandssummen zusammen (wie bei den Näherungen $Q_{\text{int}} = Q_{\text{HO}}$, $Q_{\text{int}} = Q_{\text{korr}}$), erfolgt die Berechnung von $\rho(E)$ bzw. $W(E)$ durch Faltungsintegrale [12]:

$$\rho_{1,2}(E) = \int_0^E \rho_1(\epsilon)\rho_2(E - \epsilon)d\epsilon \quad (5.56)$$

$$W_{1,2}(E) = \int_0^E W_1(\epsilon)\rho_2(E - \epsilon)d\epsilon \quad (5.57)$$

Hier sind $\rho_1(E)$ und $\rho_2(E)$ die Zustandsdichten zweier ungekoppelter Freiheitsgrade und $\rho_{1,2}(E)$ die kombinierte Zustandsdichte. Für die Summe der Zustände $W(E)$ gilt Entsprechendes. Durch wiederholte Anwendung von Gl. 5.56 bzw. 5.57 können $\rho(E)$ und $W(E)$ für alle Freiheitsgrade berechnet werden.

Für die Näherungen $Q_{\text{int}} = Q_{\text{HO}}$ und $Q_{\text{int}} = Q_{\text{korr}}$ kann dieser Formalismus direkt angewendet werden. Die praktische Berechnung des Faltungsintegrals kann in diesen Fällen für die harmonischen Freiheitsgrade mit dem effizienten Beyer-Swinehart-Algorithmus [40] durchgeführt werden. Eindimensionale gehinderte innere Rotatoren mit ihren nicht äquidistanten Energieniveaus können mit dem Stein-Rabinovitch-Algorithmus [41] in $\rho(E)$ bzw. $W(E)$ gefaltet werden.

Für die Näherung $Q_{\text{int}} = Q_{\text{korr}}^*$ kann dieser Formalismus nicht angewendet werden, da für Q_{korr}^* in Gl. 5.46 keine mikrokanonische Entsprechung existiert. Eine Möglichkeit, diese Näherung auf mikrokanonische Bedingungen zu übertragen, besteht in einer numerischen inversen Laplace-Transformation von Q_{korr}^* . In der vorliegenden Arbeit wurde dazu die Methode des steilsten Abstiegs (Method of Steepest Descent) benutzt [109, 110, 111, 108], die im Folgenden skizziert werden soll. Für weitere Details hierzu sei das Buch von Forst [108] empfohlen.

Die inverse Laplace-Transformation (vgl. Gl. 5.54 und 5.55) ist definiert durch die Beziehung [108]:

$$\mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{Q(\beta)}{\beta^s} \right\} = I = \frac{1}{2\pi i} \int_{x-i\infty}^{x+i\infty} \frac{Q(\beta) \exp(\beta E)}{\beta^s} d\beta = \begin{cases} \rho(E) & \text{für } s = 0 \\ W(E) & \text{für } s = 1. \end{cases} \quad (5.58)$$

Die Variable $\beta = (k_B T)^{-1}$ muss hierbei als komplexe Zahl $\beta = x + iy$ aufgefasst werden. Der Integrationsweg in Gl. 5.58 verläuft auf einer Geraden parallel zur imaginären Achse mit der Abszisse x , welche dem Realteil von β entspricht. Das Integral I kann

umgeschrieben werden zu

$$I = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(f(\beta)) \, d\beta \quad (5.59)$$

mit

$$f(\beta) = \ln [Q(\beta)] - s \ln \beta + \beta E. \quad (5.60)$$

Es kann gezeigt werden [109], dass die reale Funktion $f(x)$ ein Minimum an einem Punkt x^* besitzt. Dieser Punkt stellt gleichzeitig ein Maximum in imaginärer Richtung (d.h. bezüglich $f(y)$) dar. Weiterhin zeigt sich [109], dass der steilste Abstieg am Punkt x^* in imaginärer Richtung erfolgt. Dieser erweist sich als so steil, dass der exakte Ausdruck für $f(\beta)$ (Gl. 5.60) in hervorragender Näherung durch eine Taylorreihenentwicklung am Punkt $\beta = x^*$ ersetzt werden kann.

Je nachdem, wie viele Terme nach der Reihenentwicklung von 5.60 bei der Integration in Gl. 5.59 berücksichtigt werden, erhält man als Ergebnis für die inverse Laplace-Transformation nach der Methode des steilsten Abstiegs erster Ordnung den Ausdruck

$$I_1(E) = \frac{\exp(f(x^*))}{(2\pi f''(x^*))^{\frac{1}{2}}} = \frac{Q(x^*) \exp(x^* E)}{(x^*)^s (2\pi f''(x^*))^{\frac{1}{2}}}, \quad (5.61)$$

in zweiter Ordnung ergibt sich:

$$I_2(E) = I_1(E) \left(1 + \frac{1}{8} \frac{f^{(4)}(x^*)}{(f''(x^*))^2} - \frac{5}{24} \frac{(f^{(3)}(x^*))^2}{(f''(x^*))^3} \right). \quad (5.62)$$

In Testrechnungen wurde festgestellt [111], dass der Ausdruck zweiter Ordnung gegenüber demjenigen erster Ordnung eine signifikante Verbesserung ergibt, während Korrekturen höherer Ordnung vernachlässigt werden können.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein in unserer Arbeitsgruppe bereits bestehendes FORTRAN-Programmpaket zur Berechnung von $\rho(E)$ ($s = 0$) und $W(E)$ ($s = 1$) für symmetrische Kreisel erweitert, um gehinderte innere Rotatoren berücksichtigen zu können. Für die Näherung $Q_{\text{int}} = Q_{\text{korrr}}$ wurde der Stein-Rabinovitch-Algorithmus [41] programmiert, die Näherung $Q_{\text{int}} = Q_{\text{korrr}}^*$ wurde über die oben beschriebene numerische inverse Laplace-Transformation durch die Methode des steilsten Abstiegs umgesetzt. Es wurde dabei der Ausdruck zweiter Ordnung zur Berechnung von $\rho(E)$ und $W(E)$ verwendet. Die Berechnung der Funktion $f(x^*)$ und ihrer vier Ableitungen erfolgte analytisch. Der Wert von x^* wurde durch Nullstellensuche mit der Newton-Rhaphson-Methode [99] ermittelt.

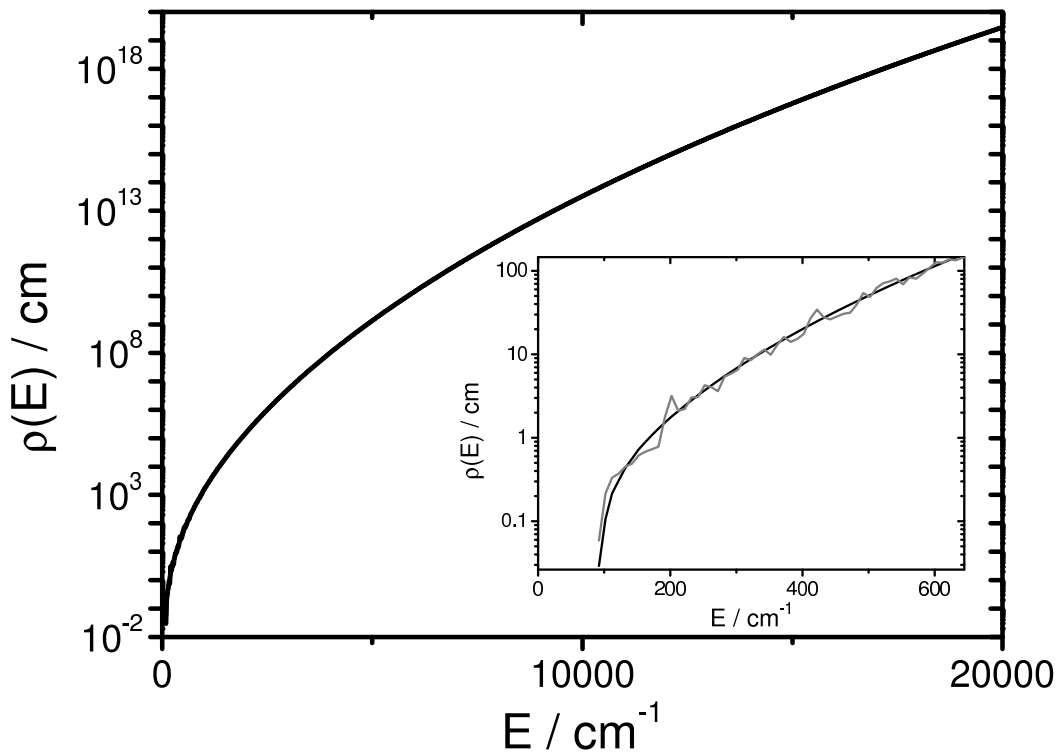


Abbildung 5.7: Zustandsdichte $\rho(E)$ von 6-Oxo-1-hexyl ($l\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$) für $J = 56$. Alle inneren Freiheitsgrade wurden in der harmonischen Näherung ($Q_{\text{int}} = Q_{\text{HO}}$ (Gl. 5.44)) beschrieben. Grau: Beyer-Swinehart-Algorithmus; schwarz: Methode des steilsten Abstiegs.

Während für die Näherung $Q_{\text{int}} = Q_{\text{korr}}^*$ (Gl. 5.46) eine numerische inverse Laplace-Transformation der Zustandssumme zwingend notwendig ist, kann für $Q_{\text{int}} = Q_{\text{HO}}$ (Gl. 5.44) und $Q_{\text{int}} = Q_{\text{korr}}$ (Gl. 5.45) zwischen einer exakten Auszählung und der numerischen inversen Laplace-Transformation der Zustandssumme gewählt werden. Für letztere Näherungen erlaubt dies eine Validierung und Verifizierung der implementierten inversen Laplace-Transformation aufgrund der direkten Vergleichbarkeit mit der exakten Auszählung.

In Abb. 5.7 ist ein Vergleich zwischen der exakten Zählweise und der numerischen inversen Laplace-Transformation für die Zustandsdichte $\rho(E)$ von 6-Oxo-1-hexyl ($l\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$), dem Ringöffnungsprodukt des Cyclohexoxyradikals (siehe Kap. 6), für die Näherung $Q_{\text{int}} = Q_{\text{HO}}$ gezeigt. Die benötigten Parameter wurden aus quantenchemischen Rechnungen wie in Kap. 6 beschrieben entnommen. Es fällt auf, dass sich beide Kurven nur bei sehr geringen Energien unterscheiden. Hier stellt die Zustandsdichte, die aus der numerischen inversen Laplace-Transformation der Zustandssumme resultiert, praktisch eine Glättung der Zustandsdichte dar, die durch exakte Auszählung berechnet wurde. Durch

numerische inverse Laplace-Transformation kann also die Quantelung der Zustandsdichte nicht beschrieben werden. Dies ist jedoch leicht nachzuvollziehen: Die Zusammenhänge der numerischen inversen Laplace-Transformation der Zustandssumme beruhen auf den Gesetzen der klassischen Mechanik. Zu höheren Energien hin spielt die Quantelung der Zustandsdichte eine immer geringere Rolle, dort sind die Zustandsdichten aus beiden Zählweisen praktisch ununterscheidbar.

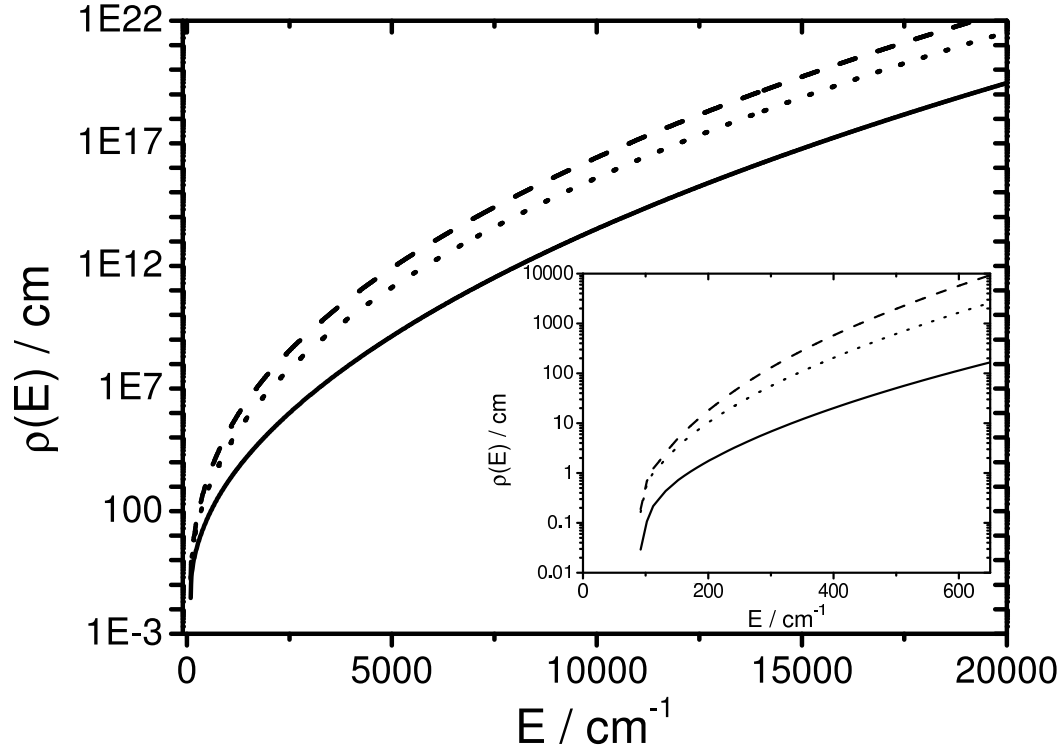


Abbildung 5.8: Zustandsdichte $\rho(E)$ von 6-Oxo-1-hexyl ($l\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$) für $J = 56$. Durchgezogene Linie: $Q_{\text{int}} = Q_{\text{HO}}$ (Gl. 5.44); gestrichelte Linie: $Q_{\text{int}} = Q_{\text{korr}}$ (Gl. 5.45); gepunktete Linie: $Q_{\text{int}} = Q_{\text{korr}}^*$ (Gl. 5.46). Die Berechnungen erfolgten alle mit der Methode des steilsten Abstiegs.

Der Einfluss der für Q_{int} verwendeten Näherung auf die Zustandsdichte ist in Abb. 5.8 wiederum am Beispiel von $l\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ gezeigt. Dieses Radikal besitzt fünf gehinderte innere Rotationsfreiheitsgrade. Ausgehend von der harmonischen Näherung führt die Näherung $Q_{\text{int}} = Q_{\text{korr}}$ (Gl. 5.45) zu einer Vergrößerung der Zustandsdichte, während für die Näherung $Q_{\text{int}} = Q_{\text{korr}}^*$ (Gl. 5.46) die Werte der Zustandsdichte zwischen denen für die anderen beiden Näherungen liegen. Diese Beobachtung für mikrokanonische Bedingungen stimmt qualitativ mit den Erkenntnissen überein, die in Kap. 5.5 für die Entropie von n -Alkanen abgeleitet wurden. Es wird interessant sein zu sehen, ob in Zukunft experimentelle Ergebnisse mit der Näherung $Q_{\text{int}} = Q_{\text{korr}}^*$ für $\rho(E)$ und $W(E)$ beispielsweise durch

Mastergleichungsrechnungen besser modelliert werden können als mit den Näherungen $Q_{\text{int}} = Q_{\text{HO}}$ und $Q_{\text{int}} = Q_{\text{korr}}$.

5.7 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden Methoden zur Berücksichtigung gehinderter innerer Rotation bei der Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten unter kanonischen und mikrokanonischen Bedingungen beschrieben, die in der vorliegenden Arbeit programmiert, implementiert und getestet wurden.

Die Beschreibung der gehinderten inneren Rotatoren erfolgt dabei in der eindimensionalen Näherung, d.h. die Kopplung der inneren Rotatoren untereinander sowie zur äußeren Rotation wird vernachlässigt. Bei adäquater Korrektur der Zustandssumme konnten experimentelle Werte für die Entropie S von n-Alkanen, die bei Anwendung der harmonischen Näherung systematisch unterschätzt werden, nahezu quantitativ reproduziert werden. Aufgrund des Einflusses der Entropie S auf die thermische Geschwindigkeitskonstante im Hochdruckgrenzfall $k_{\infty}(T)$ über die Aktivierungsentropie kann von diesem Modell auch eine signifikante Verbesserung gegenüber der gebräuchlichen harmonischen Näherung erwartet werden.

Es wurde gezeigt, dass der Korrektur der Zustandssumme eine erhebliche Bedeutung zukommt. Ein einfaches, intuitives Ersetzen der Zustandssumme der harmonischen Normalfrequenzen, die Torsionen entsprechen, durch die Zustandssummen für die eindimensionalen gehinderten Rotatoren führt am Beispiel der n-Alkane zu einer systematischen Überschätzung der experimentellen Werte für die Entropie. Ein jüngst [93, 94, 102] vorgeschlagenes Verfahren behebt dieses Problem.

Die zunächst für kanonische Bedingungen abgeleiteten Methoden wurden auf mikrokanonische Bedingungen übertragen. Somit werden diese Methoden auch für kinetische Anwendungen unter chemisch und photochemisch aktivierten Bedingungen anwendbar.

6 Der thermische unimolekulare Zerfall des Cyclohexoxyradikals

6.1 Einleitung

Alkoxyradikale sind wichtige Zwischenprodukte in der Atmosphäre [112] und in der Niedertemperatur-Verbrennung [113]. In der Atmosphäre werden sie beim Abbau von flüchtigen organischen Verbindungen (Volatile Organic Compounds, VOC) überwiegend nach folgendem Schema gebildet (R = Alkyl) [112]:



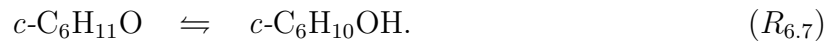
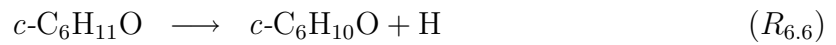
Der erste Schritt ($R_{6.1}$) besteht in der Abstraktion eines Wasserstoffatoms an einer Alkylgruppe R. Als Reaktionspartner (X) können beispielsweise OH, NO₃, Cl oder auch Licht fungieren. Das Alkylradikal kann in Folge durch Reaktion mit O₂ ein Peroxyradikal bilden ($R_{6.2}$). Ein Alkoxyradikal entsteht z.B. durch Reaktion des Peroxyradikals mit Stickstoffmonoxid (NO) ($R_{6.4}$) in Konkurrenz zur Bildung des entsprechenden Alkylnitrats ($R_{6.3}$).

In der Niedertemperatur-Verbrennung ist die unimolekulare Dissoziation von Peroxiden die wichtigste Bildungsreaktion von Alkoxyradikalen [113].

Die Chemie von Alkoxyradikalen in der Gasphase ist überwiegend durch die Konkurrenz zwischen unimolekularer Dissoziation, Isomerisierung, sowie der bimolekularen Reaktion mit O₂ bestimmt [113, 114]. Um adäquate Mechanismen zum Abbau von Kohlenwasserstoffen unter atmosphärischen sowie Verbrennungsbedingungen zu entwickeln, sind verlässliche kinetische Daten für diese Reaktionen notwendig. Während für offenkettige Alkoxyradikale zahlreiche kinetische Studien existieren, gibt es nur wenig kinetische

Informationen über die Kinetik der entsprechenden zyklischen Spezies (siehe Ref. [114] für einen Überblick). Die Chemie des Abbaus von Cycloaliphaten ist jedoch wichtig, da diese Stoffklasse einen Hauptbestandteil in modernen Kraftstoffen darstellt [115, 116].

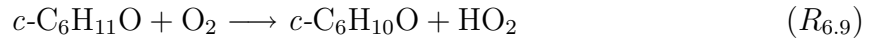
Aufgrund der besonderen Stabilität seines sechsgliedrigen Rings ist das Cyclohexoxyradikal ($c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$) von speziellem Interesse. Die wichtigsten unimolekularen Reaktionen von $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ sind Ringöffnung durch $\beta\text{-C-C}$ -Bindungsbruch ($R_{6.5}$), Dissoziation durch $\beta\text{-C-H}$ -Bindungsbruch ($R_{6.6}$), sowie Isomerisierung hauptsächlich durch 1,5-H-Transfer ($R_{6.7}$):



Das Ringöffnungsprodukt $l\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ kann Folgereaktionen eingehen,



und in der Gegenwart von O_2 konkurriert die bimolekulare Reaktion



mit den unimolekularen Kanälen $R_{6.5}$ - $R_{6.7}$. Hierbei steht $l\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ für 6-Oxo-1-hexyl, $c\text{-C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ für Cyclohexanon und $c\text{-C}_6\text{H}_{10}\text{OH}$ für 4-Hydroxycyclohexyl. Da die Konzentrationen von H-Atomen und HO_2 -Radikalen in der Regel gering sind, werden die Reaktionen $R_{6.6}$ und $R_{6.9}$ irreversibel formuliert.

Das Reaktionsschema $R_{6.5}$ - $R_{6.9}$ oder Teile davon bildet die Grundlage für alle kinetischen Untersuchungen des Cyclohexoxyradikals [117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124]. Die ersten Untersuchungen wurden allesamt in atmosphärischen Kammern durchgeführt [117, 118, 119, 120, 121] und die Geschwindigkeit der unimolekularen Ringöffnungsreaktion ($R_{6.5}$) relativ zur Geschwindigkeit der Reaktion mit O_2 ($R_{6.9}$) hauptsächlich durch Endproduktanalyse ermittelt. Relative Ausbeuten an Cyclohexanon zwischen 0,25 und 0,42 wurden in 1 bar Luft und bei Zimmertemperatur bestimmt [117, 118, 119]. Platz *et al.* [120] leiteten für das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten $k_{6.5}/k_{6.9}$ bei $T = (296 \pm 2)$ K und Drücken zwischen 933 und 1000 mbar den Ausdruck

$$\frac{k_{6.5}}{k_{6.9}} = (8,1 \pm 1,5) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \quad (6.1)$$

ab. In einer ähnlichen, jedoch temperaturabhängig durchgeführten Endproduktanalyse wurde von Orlando *et al.* [121] das Verhältnis

$$\frac{k_{6.9}}{k_{6.5}}(T) = (1,3 \pm 0,3) \times 10^{-27} \exp \left[\frac{(5550 \pm 1100) \text{ K}}{T} \right] \text{ cm}^3 \quad (6.2)$$

für $T = 273 - 296$ K bestimmt. Dies entspricht $k_{6.5}/k_{6.9} = 5,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ bei $T = 296$ K, was gut mit dem obigen Wert aus Ref. [120] übereinstimmt.

Aus der Analyse von Endprodukten [118, 119] wurde gefolgert, dass die Isomerisierungsreaktion ($R_{6.7}$) unter atmosphärischen Bedingungen unwichtig ist und dass die Ringöffnungsreaktion ($R_{6.5}$) sowie die bimolekulare Reaktion mit O_2 ($R_{6.9}$) die wichtigsten Schritte darstellen.

Die erste kinetische Studie, in der Cyclohexoxyradikale direkt detektiert wurden, geht auf Zhang *et al.* [122] zurück. Dabei wurde die Reaktion von $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ mit O_2 ($R_{6.9}$) bei Temperaturen zwischen 225 und 302 K sowie Drücken zwischen 66 und 167 mbar mittels LIF von $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ untersucht. Eine Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten für $R_{6.9}$ wurde nicht festgestellt, und für ihre Temperaturabhängigkeit wurde folgender Arrheniusausdruck angegeben:

$$k_{6.9}(T) = (5,8 \pm 2,3) \times 10^{-12} \exp \left[\frac{(-14,3 \pm 0,8) \text{ kJ mol}^{-1}}{RT} \right] \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}. \quad (6.3)$$

Durch Kombination dieses Ausdrucks mit dem Verhältnis $k_{6.9}/k_{6.5}$ von Orlando *et al.* [121] konnte zudem ein Arrheniusausdruck für die Ringöffnungsreaktion ($R_{6.5}$) abgeleitet werden. Die entsprechenden Arrheniusparameter sind jedoch deutlich größer als die Werte aus früheren relativen Studien [121] und als die Werte, die die Autoren aus Rechnungen erhielten. Als mögliche Ursachen dafür wurden ein zu großer präexponentieller Faktor für die Reaktion $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O} + \text{O}_2$ sowie eine zu langsame Umwandlung zwischen dem äquatorialen und axialen Sesselkonformer von $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ relativ zur $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O} + \text{O}_2$ -Reaktion diskutiert. Durch Vergleich ihres LIF-Spektrums von $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ im Bereich von 345 - 380 nm mit Ergebnissen aus quantenchemischen Rechnungen kamen die Autoren zu dem Ergebnis, dass nur das axiale Sesselkonformer zum Spektrum beiträgt, wohingegen in relativen Studien beide Konformere erfasst werden. Die Abweichungen in den Arrheniusparametern könnten sich daher zumindest teilweise durch eine unterschiedliche Reaktivität der Konformere gegenüber O_2 erklären lassen.

Von Zu *et al.* [125] wurde das LIF-Spektrum von $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ unter überschallgekühlten Bedingungen untersucht. Durch Analyse der Rotationsfeinstruktur wurde bestätigt, dass

nur ein Konformer für das LIF-Spektrum im Bereich von 345 - 380 nm verantwortlich ist. Es wurden jedoch Hinweise darauf gefunden, dass es sich dabei um das äquatoriale Sesselkonformer handelt. Dieser Vorschlag wurde in einer nachfolgenden Arbeit von Zhang *et al.* [123] zur Kinetik der Reaktionen von 4-Methylcyclohexoxy bzw. d_{11} -Cyclohexoxy mit O_2 aufgegriffen.

In allen bisher veröffentlichten Arbeiten wurde die Kinetik unimolekularer Reaktionen von Cyclohexoxy entweder berechnet oder relativ zu anderen Reaktionen bestimmt. Die erste direkte Untersuchung des unimolekularen Zerfalls von c - $C_6H_{11}O$ wurde in einer früheren Arbeit des Autors [124] durchgeführt. Dabei wurde c - $C_6H_{11}O$ bei Temperaturen von 275 bis 344 K und Drücken von 5 bis 50 bar mit Helium als Badgas durch LIF nach Anregung bei 365,1 nm durch Detektion bei $\lambda > 420$ nm zeitaufgelöst nachgewiesen. Die gemessenen Intensitäts-Zeit-Profile zeigten hierbei kein monoexponentielles Abklingverhalten. Basierend auf den Eigenschaften der quantenchemisch berechneten Potentialfläche wurde dieses Verhalten der Gleichgewichtseinstellung c - $C_6H_{11}O \rightleftharpoons l$ - $C_6H_{11}O$ ($R_{6.5}$) zugeordnet. Eine Fitfunktion, welche die Einstellung dieses Gleichgewichts beschreibt, wurde an die experimentellen Signale angepasst. Daraus konnte Summe der Geschwindigkeitskonstanten für die Ringöffnungs- und Ringschlussreaktion abgeleitet werden. Eine Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten wurde nicht festgestellt. Die Arrheniusparameter zeigten eine gute Übereinstimmung zu den Werten aus Relativmessungen von Orlando *et al.* [121]. Es erfolgte zudem eine Simulation der experimentellen Profile mit Geschwindigkeitskonstanten aus der Theorie des Übergangszustands (Gl. 4.54) basierend auf der quantenchemisch berechneten Potentialfläche. Die experimentellen Signal-Zeit-Profile konnten allerdings nur dann reproduziert werden, wenn die Energie von l - $C_6H_{11}O$ um $11,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ relativ zur Energie von c - $C_6H_{11}O$ abgesenkt wurde. Ansonsten wurde durch die Simulation die Geschwindigkeit der Ringschlussreaktion gegenüber derjenigen der Ringöffnungsreaktion drastisch überschätzt. In der Arbeit [124] wurde zudem der Einfluss der Umwandlung der Sesselkonformere auf die Kinetik der Ringöffnungsreaktion qualitativ diskutiert, wobei davon ausgegangen wurde, dass die Umwandlung nicht mit der Ringöffnung interferiert.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden neue Experimente zum unimolekularen Zerfall des Cyclohexoxyradikals durchgeführt. Dabei konnte im Vergleich zur früheren Arbeit des Autors [124] eine Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses erzielt werden, was eine genauere Auswertung der Experimente ermöglichte. Anschließend erfolgte eine Modellierung, in der nun die Konformere von c - $C_6H_{11}O$ sowie ihre Umwandlung ineinander explizit berücksichtigt wurden. Zudem wurden die gehinderten inneren Ro-

tationsfreiheitsgrade im Ringöffnungsprodukt *l*-C₆H₁₁O als eindimensionale gehinderte innere Rotatoren beschrieben. Dabei wurde auf die in Kap. 5 ausgearbeiteten Methoden zurückgegriffen.

6.2 Durchführung

6.2.1 Erzeugung und Detektion von Cyclohexoxy

Wie schon in der früheren Arbeit des Autors [124] wurde Cyclohexylnitrit (*c*-C₆H₁₁ONO) als photolytischer Vorläufer für Cyclohexoxy verwendet. Cyclohexylnitrit wurde hierbei wie in Ref. [124] beschrieben durch Reaktion von Cyclohexanol mit NaNO₂ in schwefelsaurem Medium unter Eiskühlung synthetisiert [126] und anschließend aufgereinigt. Vor der Herstellung der Gasmischungen wurde *c*-C₆H₁₁ONO in mehreren Zyklen entgast.

Mit einem Excimerlaser (Lambda Physik, Compex 102, XeF) wurde aus *c*-C₆H₁₁ONO durch Photolyse bei 351 nm *c*-C₆H₁₁O generiert. Die Vorläuferkonzentration bewegte sich hierbei im Bereich zwischen $4,6 \times 10^{15}$ und $3,2 \times 10^{16}$ cm⁻³, die Laserfluenz wurde zwischen 17 und 110 mJ cm⁻² variiert. Legt man für *c*-C₆H₁₁ONO einen Absorptionsquerschnitt von $1,8 \times 10^{-19}$ cm² bei 351 nm zugrunde [122] und nimmt man für die Bildung von *c*-C₆H₁₁O eine Quantenausbeute von eins an, kann die Anfangskonzentration von *c*-C₆H₁₁O abgeschätzt werden. Eine Variation der Anfangskonzentration über einen Bereich von 10^{13} bis 10^{14} cm⁻³ hatte keinen Einfluss auf die abgeleiteten Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung. Daraus kann geschlossen werden, dass Radikal-Radikal-Reaktionen von *c*-C₆H₁₁O unter den experimentellen Bedingungen unbedeutend sind. Die experimentellen Ergebnisse deuten zudem darauf hin, dass die photolytisch erzeugten Cyclohexoxyradikale vor ihrem unimolekularen Zerfall im thermischen Gleichgewicht sind (siehe Kap. 6.3).

Die Fluoreszenz von *c*-C₆H₁₁O wurde mit einem Farbstofflaser (Lambda Physik, Scan-Mate 2E, DMQ) angeregt, der von einem XeCl Excimerlaser (Lambda Physik, Compex 102) optisch gepumpt wurde. Es wurden Experimente nach Anregung bei 356,2 und 365,2 nm (siehe Ref. [122] für ein Fluoreszenzanregungsspektrum) durchgeführt. Hierbei konnten keine systematischen Unterschiede in den Intensitäts-Zeit-Profilen von *c*-C₆H₁₁O festgestellt werden. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Detektion des Cyclohexoxyradikals von keiner anderen Spezies überlagert wird. Die Fluoreszenz wurde nicht-resonant an einem Photomultiplier (Hamamatsu 1P28) nachgewiesen. Der Einsatz eines Interferenzfilters (Thorlabs FB 450-40, $\lambda = 450 \pm 20$ nm) zwischen Reaktionszelle und Photo-

multiplier brachte eine Verbesserung der Signalqualität gegenüber dem in der früheren Arbeit [124] verwendeten Kantenfilter (Schott GG 420, $\lambda > 420$ nm). Für die Auswertung des biexponentiellen Abklingverhaltens der Signale ist dies wichtig (siehe hierzu die Diskussion in Kap. 6.3.5).

6.2.2 Experimentelle Bedingungen

Die Experimente wurden bei Temperaturen von 293 bis 341 K und Drücken zwischen 5 und 50 bar mit Helium als Badgas durchgeführt. Als quasi-statischer Reaktor diente die in Kap. 3.2.1 beschriebene heizbare Hochdruckzelle. Die Temperatur der Gasmischung wurde im Fluss mit zwei NiCr-Ni Thermoelementen gemessen, die direkt am Ein- und Ausgang der Reaktionszone in der Zelle angebracht waren. Der Temperaturunterschied betrug dabei maximal 2 K, was gleichzeitig dem maximalen Temperaturfehler entspricht. Um zu überprüfen, ob die Anreicherung von Reaktionsprodukten die Zerfallskinetik von *c*-C₆H₁₁O beeinflusst, wurde zum einen die Repetitionsrate von den üblicherweise angewendeten 9 Hz auf 2 Hz reduziert und zum anderen der Gasfluss im Bereich von 1 bis 5 slm variiert. Dabei konnte kein systematischer Einfluss auf die Intensitäts-Zeit-Profile von *c*-C₆H₁₁O festgestellt werden. Die hergestellten Gasmischungen enthielten 0,3 - 1 mbar Cyclohexylnitrit verdünnt in 10 - 50 bar Helium (Air Liquide, Reinheit 99,999 %).

6.3 Ergebnisse und Diskussion

6.3.1 Auswertung der experimentellen Ergebnisse

Ein typisches gemessenes Signal-Zeit-Profil der LIF-Intensität von *c*-C₆H₁₁O ist in Abb. 6.1 gezeigt. Die LIF-Intensitäten I für $t < 0$, d.h. bevor der Photolyselaser *c*-C₆H₁₁O generiert, wurden gemittelt und auf den Wert Null gesetzt. Die LIF-Intensitäten I_0 für $t = 0$ fielen in einen Bereich von 5 - 15 auf einer beliebigen, aber für alle Experimente identischen Skala. Aus der Streuung der gemessenen Intensitäten wurde ein Fehler von $\Delta I = \pm (0,2 \times I + 0,2)$ in willkürlichen Einheiten abgeschätzt.

Im Temperaturbereich von 293 bis 341 K wurden biexponentielle Profile wie in Abb. 6.1 gefunden. Der Übergang der beiden Bereiche in der logarithmischen Auftragung wanderte hierbei für steigende Temperaturen zu früheren Reaktionszeiten. Für $T < 293$ K war der Knick in der logarithmischen Auftragung nicht ausgeprägt genug. Außerhalb des

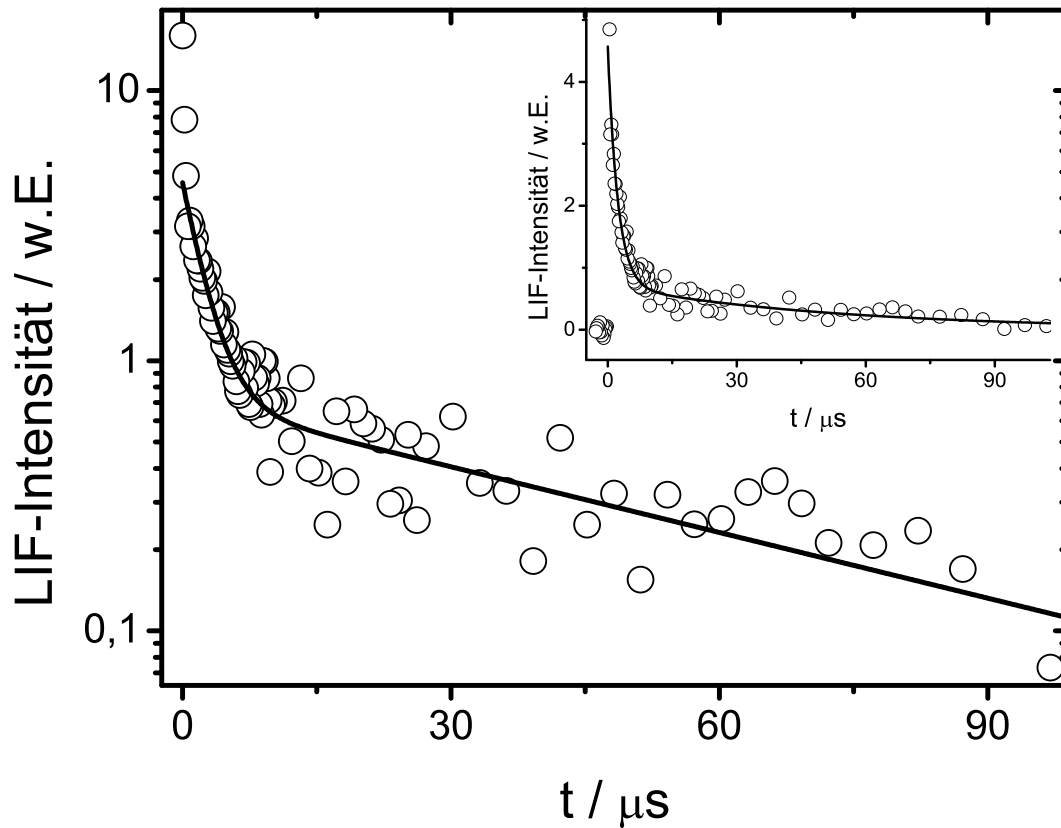


Abbildung 6.1: Gemessenes Intensitäts-Zeit-Profil von $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ bei $T = 331\text{ K}$ und $P = 13,5\text{ bar}$. Die durchgezogene Linie entspricht der besten Anpassung nach Gl. 6.4.

Temperaturbereichs $293\text{ K} \leq T \leq 341\text{ K}$ waren aus diesen Gründen keine biexponentiellen Anpassungen (siehe unten) möglich.

Die Intensitäts-Zeit-Profile wurden mit einem Zeitgesetz ausgewertet, welches auf dem Reaktionsschema $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O} \rightleftharpoons l\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O} \longrightarrow \text{Produkte}$ ($R_{6,5}$, $R_{-6,5}$ und $R_{6,8}$) beruht. Aus Tab. 6.4 ist ersichtlich, dass der $\beta\text{-C-H}$ -Bindungsbruch ($R_{6,6}$) und die 1,5-H-Isomerisierung ($R_{6,7}$) von $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ viel langsamer als die Ringöffnungsreaktion und deshalb unter den experimentellen Bedingungen vernachlässigbar sind. Nach dem obigen Reaktionsschema ($R_{6,5}$, $R_{-6,5}$ und $R_{6,8}$) erhält man für den Konzentrations-Zeit-Verlauf folgenden Ausdruck (siehe z.B. Ref. [127]):

$$\frac{[c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}]}{[c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}]_0} = \frac{I}{I_0} = \frac{1}{s_2 - s_1} \left((g - s_1) \exp(-s_1 t) - (g - s_2) \exp(-s_2 t) \right) \quad (6.4)$$

mit dem Parameter g und den Eigenwerten s_1 und s_2 . Diese Größen sind durch die

Beziehungen

$$g = k_{-6.5} + k_{6.8} \quad (6.5)$$

$$s_1 = \frac{a - \sqrt{a^2 - 4b}}{2} > 0 \quad (6.6)$$

$$s_2 = \frac{a + \sqrt{a^2 - 4b}}{2} > s_1 > 0 \quad (6.7)$$

mit

$$a = k_{6.5} + k_{-6.5} + k_{6.8} \quad (6.8)$$

$$b = k_{6.5}k_{6.8} \quad (6.9)$$

definiert. Die Geschwindigkeitskonstanten $k_{6.5}$, $k_{-6.5}$ und $k_{6.8}$ lassen sich aus Gl. 6.5, 6.8 und 6.9 berechnen:

$$k_{6.5} = a - g \quad (6.10)$$

$$k_{-6.5} = g - \frac{b}{a - g} \quad (6.11)$$

$$k_{6.8} = \frac{b}{a - g}. \quad (6.12)$$

Durch eine gewichtete nichtlineare Regression wurden die Parameter g , s_1 und s_2 bestimmt und daraus die Geschwindigkeitskonstanten $k_{6.5}$, $k_{-6.5}$ und $k_{6.8}$ abgeleitet. Bei der Anpassung erfolgte eine Gewichtung aller Werte für I mit $1/(\Delta I)^2$. Aus den daraus erhaltenen Fehlern Δg , Δs_1 und Δs_2 wurden durch Fehlerfortpflanzung die Fehler in den Geschwindigkeitskonstanten $\Delta k_{6.5}$, $\Delta k_{-6.5}$ und $\Delta k_{6.8}$ berechnet.

Die resultierenden Geschwindigkeitskonstanten sind in Abb. 6.2 gezeigt. Hierbei wurden Experimente unter ähnlichen Bedingungen zusammengefasst und gemittelt. Die Fehlerbalken entsprechen den für ähnliche Bedingungen gemittelten Fehlern $\Delta k_{6.5}$, $\Delta k_{-6.5}$ und $\Delta k_{6.8}$. Die genauen Werte für $k_{6.5}$, $k_{-6.5}$ und $k_{6.8}$ sind zusammen mit den jeweiligen Reaktionsbedingungen in Tab. 9.1 im Anhang zusammengefasst. Im untersuchten Druckbereich (5 - 50 bar, Badgas: Helium) war keine Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten feststellbar, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass die entsprechenden Hochdruckgrenzwerte erreicht sind. Dies impliziert, dass $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ nach der Photolyse bei 351 nm unter den experimentellen Bedingungen im thermischen Gleichgewicht vorliegt. Dies steht in Einklang mit den Untersuchungen anderer Alkoxyradikale [128, 129, 130].

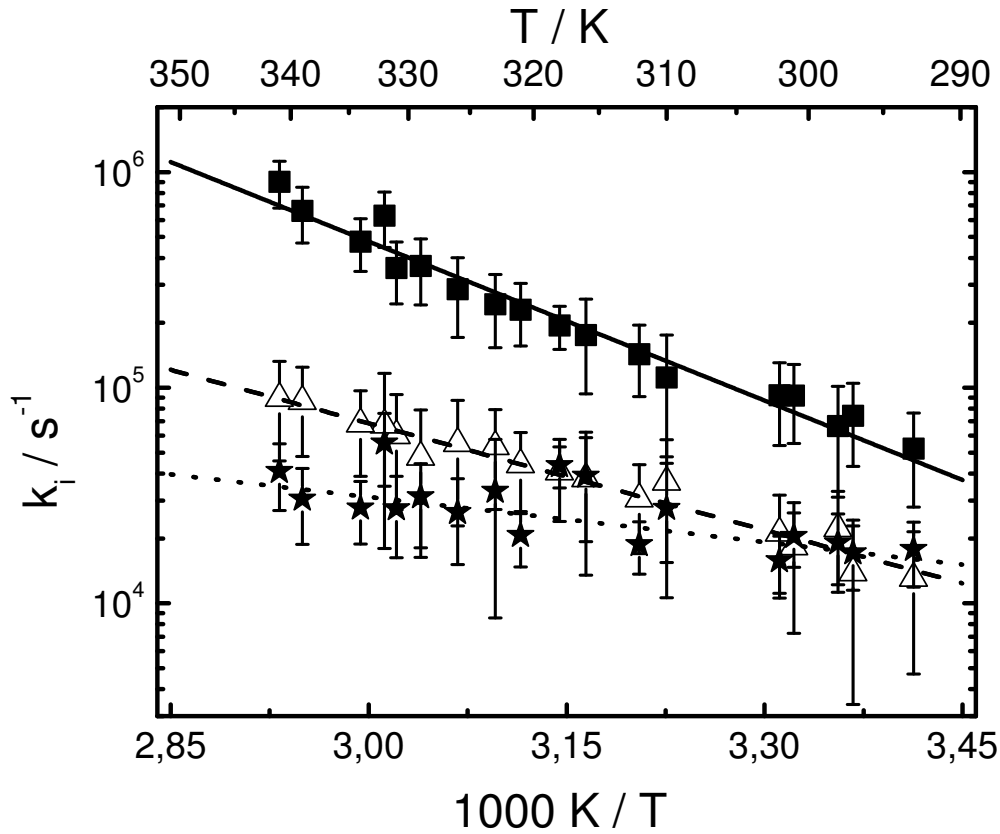


Abbildung 6.2: Experimentell ermittelte Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten $k_{6,5}$ (Quadrate), $k_{-6,5}$ (Dreiecke) und $k_{6,8}$ (Sterne). Die Linien entsprechen den besten Anpassungen der Arrheniusgleichung.

Aus der Temperaturabhängigkeit der experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten (Abb. 6.2) konnten durch Anpassung der Arrheniusgleichung (Gl. 4.63) Aktivierungsenergien für die Ringöffnungsreaktion ($R_{6,5}$), Ringschlussreaktion ($R_{-6,5}$) und für den Verlustprozess von $l\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ ($R_{6,8}$) bestimmt werden:

$$E_{a,6,5}^{\text{exp}} = (47 \pm 6) \text{ kJ mol}^{-1} \quad (6.13)$$

$$E_{a,-6,5}^{\text{exp}} = (32 \pm 8) \text{ kJ mol}^{-1} \quad (6.14)$$

$$E_{a,6,8}^{\text{exp}} = (13 \pm 5) \text{ kJ mol}^{-1}. \quad (6.15)$$

Die präexponentiellen Faktoren, die aus den experimentellen Ergebnissen abgeleitet werden können, sind aufgrund der Extrapolation $T \rightarrow \infty$ mit einem großen Fehler behaftet und werden separat in Kap. 6.3.6 diskutiert.

6.3.2 Quantenchemische Rechnungen

Die experimentellen Ergebnisse wurden durch Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten für die beteiligten Prozesse mit der Theorie des Übergangszustands (TST) (Gl. 4.54) modelliert. Die dazu benötigten Parameter der Reaktanden und Übergangszustände wurden quantenchemisch berechnet.

Für die Geometrien und harmonischen Schwingungsfrequenzen wurde Dichtefunktionaltheorie [73] auf B3LYP/6-31G(d)-Niveau [74, 75] verwendet.

Die Berechnung der elektronischen Energien erfolgte mit der G3MP2B3-Methode [79], die oft hinreichend genaue Energien bei akzeptablen Rechenzeiten liefert [79]. In Arbeiten zu offenkettigen Alkoxyradikalen [128, 129, 130] wurden mit auf G2MP2 [77] basierenden Methoden verlässliche Schwellenenergien und Reaktionsenthalpien berechnet. Es wird deshalb davon ausgegangen, dass die G3MP2B3-Methode hinreichend genaue Schwellenenergien für die unimolekularen Reaktionen von *c*-C₆H₁₁O liefern sollte.

Für die Energien der kinetisch wichtigsten Spezies (Sesselkonformere von *c*-C₆H₁₁O, Übergangszustände für die Ringöffnungsreaktion, Ringöffnungsprodukt *l*-C₆H₁₁O) wurden auf der B3LYP/6-31G(d)-Geometrie basierend zusätzlich Single-Point-Rechnungen mit der Coupled-Cluster-Methode [69, 70] mit Single- und Double-Anregungen sowie Triple-Korrekturen [68] durchgeführt. Hierfür wurden die korrelationskonsistenten Basissätze von Dunning [107, 131] verwendet (CCSD(T)/aug-cc-pVDZ und CCSD(T)/cc-pVTZ).

Alle quantenchemischen Berechnungen wurden mit dem Gaussian03-Programmpaket [105] durchgeführt. Die Beschreibung der Wellenfunktionen für die offenschaligen Spezies erfolgte mit der spin-unbeschränkten Methode.

6.3.3 Reaktionsmechanismus

Für das Cyclohexoxyradikal existieren fünf verschiedene stabile Konformationen: Das axiale Sessel- (Chair Axial, CHA), äquatoriale Sessel- (Chair Equatorial, CHE), axiale Twist-Boot- (Twisted Boat Axial, TBA), äquatoriale Twist-Boot- (Twisted Boat Equatorial, TBE) und das inklinale Twist-Boot-Konformer (Twisted Boat Inclinal, TBI) (siehe Abb. 6.3). Die Sesselkonformere sind gegenüber den Twist-Boot-Konformeren energetisch um ca. 20 bis 25 kJ mol⁻¹ stabiler [125]. Die Analyse des LIF-Spektrums basierend auf quantenchemischen Rechnungen führte zum Schluss, dass nur ein Konformer zum LIF-Spektrum im Bereich von 345 bis 380 nm beiträgt [122, 125, 123]. Es existieren starke Indizien, dass das Spektrum in diesem Bereich ausschließlich vom äquatorialen Sessel-

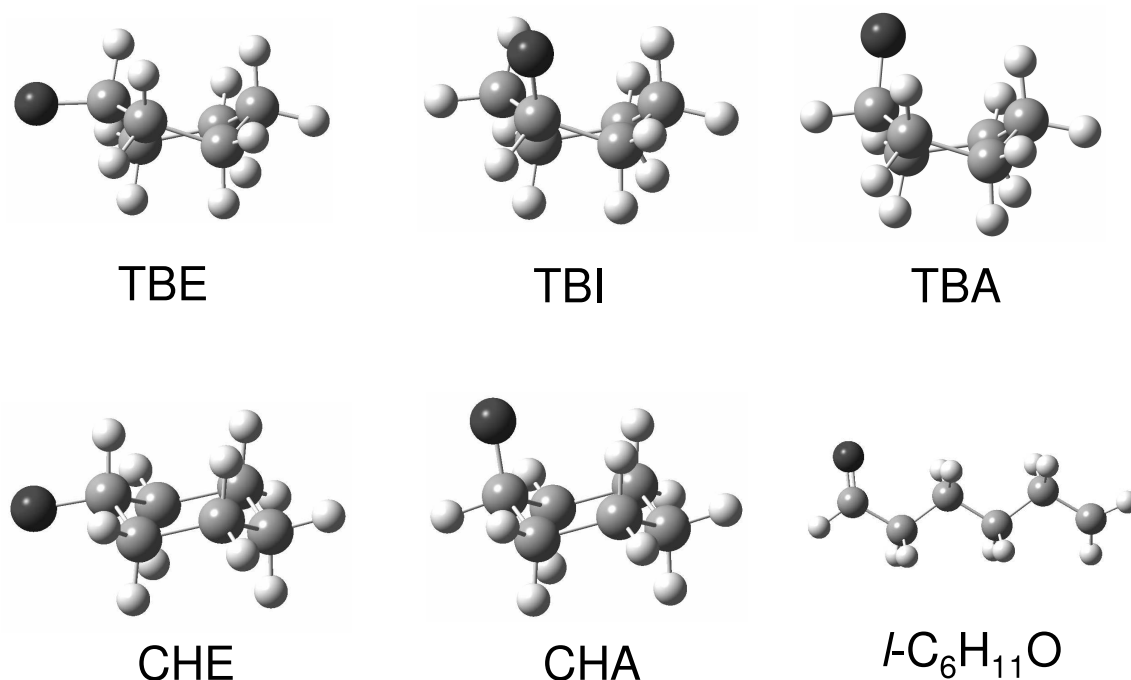


Abbildung 6.3: Strukturen der Konformere von *c*-C₆H₁₁O sowie des Ringöffnungsprodukts *l*-C₆H₁₁O.

konformer erzeugt wird [125]. Daher muss in einer kinetischen Analyse, die auf LIF von *c*-C₆H₁₁O beruht, die Umwandlung der Konformere explizit berücksichtigt werden.

Dazu wurden in der vorliegenden Arbeit die kinetisch relevanten stationären Punkte der Potentialfläche des *c*-C₆H₁₁O-Systems charakterisiert. Das Potentialdiagramm ist vereinfacht in Abb. 6.4 gezeigt, alle mit der G3MP2B3-Methode berechneten Energien sind in Tab. 6.1 aufgeführt. In Tab. 6.2 und 6.3 finden sich zudem ausgewählte Energien, die mit anderen Methoden berechnet wurden. Aus Tab. 6.1 ist ersichtlich, dass das äquatoriale Sesselkonformer ca. 1 kJ mol⁻¹ stabiler ist als das axiale Sesselkonformer. Diese Energiedifferenz kann als verlässlich betrachtet werden, da die Ergebnisse für verschiedene quantenchemische Methoden alle im Bereich von 0,5 bis 2,2 kJ mol⁻¹ liegen (vgl. Tab. 6.3). Die Umwandlung der Sesselkonformere ineinander verläuft über die drei Twist-Boot-Konformere [125], die auf G3MP2B3-Niveau Energien von 21,9 (TBI), 22,9 (TBA) und 25,9 (TBE) kJ mol⁻¹ relativ zum CHE-Konformer besitzen (siehe Tab. 6.1).

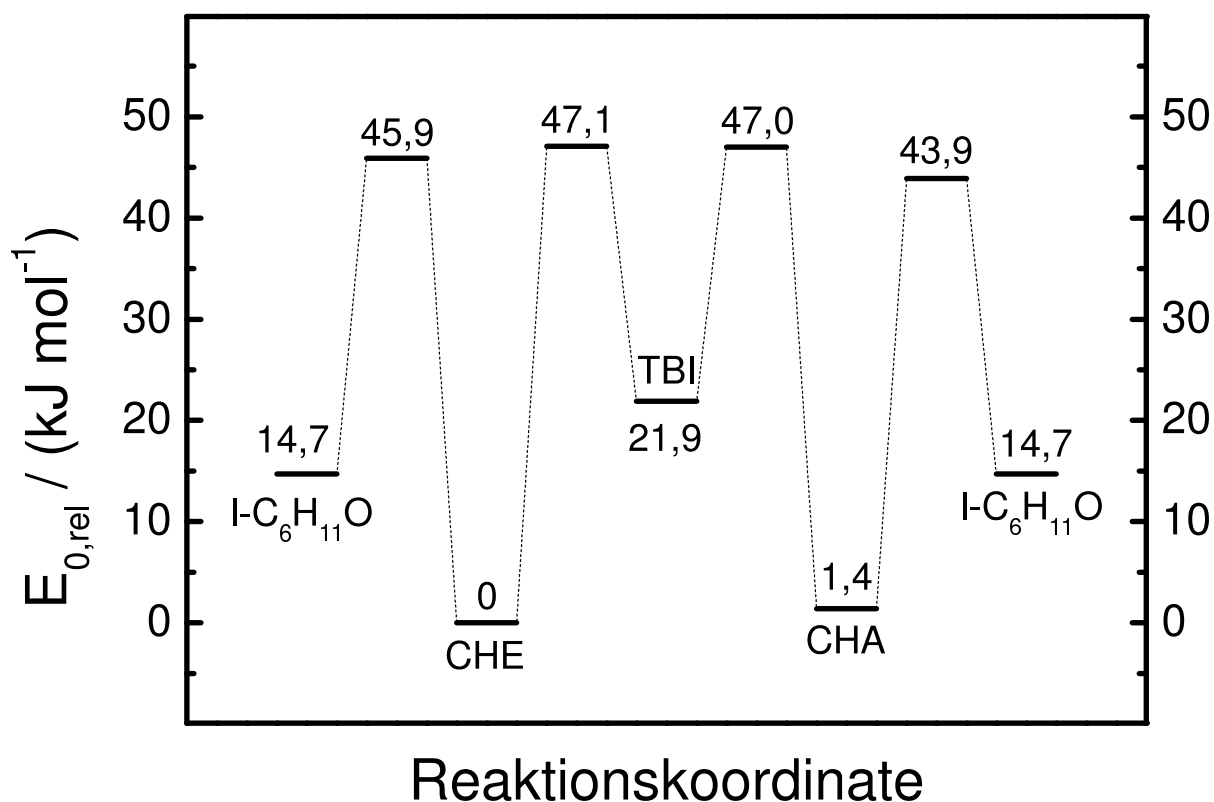


Abbildung 6.4: Potentialdiagramm für die Umwandlung der Sesselkonformere (CHE, CHA) ineinander sowie für ihre Ringöffnungsreaktionen. Der besseren Übersichtlichkeit halber ist von den Twist-Boot-Konformeren nur das TBI-Konformer gezeigt. $E_{0,\text{rel}}$ entspricht der Energie bei 0 K relativ zu CHE nach der G3MP2B3-Methode.

Tabelle 6.1: Energien bei 0 K relativ zu CHE für die verschiedenen Konformere von $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ sowie für $l\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ (Diagonalelemente) und Übergangszustände (Nichtdiagonalelemente) auf G3MP2B3-Niveau (Einheit: kJ mol^{-1}).

	CHE	CHA	TBI	TBE	TBA	$l\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$
CHE	0		47,1	48,7	46,6	45,9
CHA		1,4	47,0	47,4	49,3	43,9
TBI			21,9			60,1/63,5 ¹
TBE				25,9		64,3/70,6 ¹
TBA					22,9	59,3/69,8 ¹
$l\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$						14,7

¹Aus Symmetriegründen sind die beiden $\beta\text{-C-C}$ -Bindungen nicht äquivalent.

Die Schwellenenergien für die Ringöffnungsreaktion betragen nach der G3MP2B3-Methode $45,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ für CHE sowie $(43,9 - 1,4) \text{ kJ mol}^{-1} = 42,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ für CHA. Die entsprechenden Werte für die Ringschlussreaktion belaufen sich auf $(45,9 - 14,7) \text{ kJ mol}^{-1} = 31,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ für CHE bzw. $(43,9 - 14,7) \text{ kJ mol}^{-1} = 29,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ für CHA (vgl. Tab. 6.1). An dieser Stelle sei auf die gute Übereinstimmung der berechneten Werte mit den experimentellen Aktivierungsenergien hingewiesen: $E_{a,6.5}^{\text{exp}} = (47 \pm 6) \text{ kJ mol}^{-1}$ und $E_{a,-6.5}^{\text{exp}} = (32 \pm 8) \text{ kJ mol}^{-1}$.

Tabelle 6.2: Schwellenenergien bei 0 K für die Ringöffnungs- ($R_{6.5}$) und Ringschlussreaktion ($R_{-6.5}$) von $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ berechnet mit verschiedenen quantenchemischen Methoden. Die Indizes E und A stehen für das CHE- bzw. CHA-Konformer (Einheit: kJ mol^{-1}).

Methode	$E_{0(6.5,E)}$	$E_{0(6.5,A)}$	$E_{0(-6.5,E)}$	$E_{0(-6.5,A)}$
CCSD(T)/cc-pVTZ ¹	53,2	49,0	37,5	34,6
CCSD(T)/aug-cc-pVDZ ¹	52,4	48,7	31,7	29,0
B3LYP/6-31G(d) ¹	49,3	45,8	31,0	29,7
G2MP2	43,3	41,3	33,1	31,6
G3MP2B3	45,9	42,5	31,2	29,2
Angepasst ²	48,7	45,3	32,7	30,7

Nach Tab. 6.2 stimmen die auf B3LYP/6-31G(d)-Niveau berechneten Schwellenenergien für die Ringöffnungsreaktionen innerhalb von 4 kJ mol^{-1} mit den G3MP2B3-Ergebnissen überein. Durch die Coupled-Cluster-Rechnungen scheinen die Schwellenenergien systematisch überschätzt zu werden. Hierzu sei angemerkt, dass in den Hartree-Fock-Wellenfunktionen für die Übergangszustände eine relativ hohe Spin-Kontamination mit einem Wert von $\langle S^2 \rangle \approx 0,9$ unabhängig vom verwendeten Basissatz vorlag. Für einen reinen Dublettzustand würde man $\langle S^2 \rangle = 0,75$ erwarten. Die Beimischung höherer Spinzustände führt sicherlich zu einer Verringerung der Genauigkeit der berechneten Energien. Es scheint, als dass auf G3MP2B3-Niveau dieser Effekt teilweise kompensiert wird. Die gute Übereinstimmung der Ergebnisse aus den G3MP2B3- und B3LYP/6-31G(d)-Rechnungen basiert möglicherweise auf der Tatsache, dass die Parametrisierung des

¹Geometrie und Nullpunktsschwingungskorrektur (skaliert mit 0,961) aus der B3LYP/6-31G(d)-Methode.

²siehe Kap. 6.3.6.

Austausch-Korrelations-Funktional [74] der B3LYP-Methode auf Basis des Testsets für die Gaussian-1-Methode [132] erfolgte - ein Effekt, der offensichtlich auf die G2- bzw. G3-Methoden übertragen werden kann (siehe hierzu auch die Diskussion in Ref. [129]).

Basierend auf diesen Vergleichen und aufgrund der guten Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Schwellenenergien sowie Reaktionsenthalpien werden die entsprechenden G3MP2B3-Energien als die verlässlichsten betrachtet und deshalb für die weitere kinetische Modellierung verwendet (siehe jedoch Kap. 6.3.6). Die detaillierten Parameter von Reaktanden und Übergangszuständen, die mit der G3MP2B3-Methode berechnet wurden, finden sich in Tab. 9.2 im Anhang.

Tabelle 6.3: Differenz der Schwellenenergien für das äquatoriale (E) und axiale (A) Sesselkonformer bei 0 K für die Ringöffnungs- ($R_{6,5}$) und Ringschlussreaktion ($R_{-6,5}$) von $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ (es gilt: $\Delta E_{0(i,E-A)} = E_{0(i,E)} - E_{0(i,A)}$) sowie Reaktionsenthalpie $\Delta_r H_{0,6,12}$ für die Reaktion $\text{CHE} \rightleftharpoons \text{CHA}$ berechnet mit verschiedenen quantenchemischen Methoden (Einheit: kJ mol^{-1}).

Methode	$\Delta E_{0(6,5,E-A)}$	$\Delta E_{0(-6,5,E-A)}$	$\Delta_r H_{0,6,12}$
CCSD(T)/cc-pVTZ ¹	4,2	2,9	1,3
CCSD(T)/aug-cc-pVDZ ¹	3,7	2,7	1,0
B3LYP/6-31G(d) ¹	3,5	1,3	2,2
G2MP2	2,0	1,5	0,5
G3MP2B3	3,4	2,0	1,4
Angepasst ²	3,4	2,0	1,4

6.3.4 Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten

Aus Tab. 6.1 lässt sich erkennen, dass die Schwellenenergien für die Ringöffnung und für die Umwandlung der Sesselkonformere vergleichbare Werte besitzen. Diese Reaktionen sollten demnach auf einer ähnlichen Zeitskala ablaufen. Um die Auswirkungen auf die experimentell beobachtete Kinetik zu untersuchen, wurden Konzentrations-Zeit-Profile simuliert, die auf einem vereinfachten Mechanismus beruhen. Die Geschwindigkeitskon-

¹Geometrie und Nullpunktsschwingungskorrektur (skaliert mit 0,961) aus der B3LYP/6-31G(d)-Methode.

²siehe Kap. 6.3.6.

stanten für die beteiligten Elementarreaktionen wurden mit der Theorie des Übergangszustands (TST, siehe Kap. 4.1.4) berechnet.

Der vereinfachte Mechanismus beinhaltet die reversiblen Ringöffnungsreaktionen sowie die reversible Umwandlung der beiden Sesselkonformere ineinander. Zusätzlich dazu wird für das Ringöffnungsprodukt ein effektiver Verlustprozess berücksichtigt, um die experimentell beobachteten biexponentiellen Signale reproduzieren zu können:



Der β -C-H-Bindungsbruch ($R_{6.6}$) sowie die 1,5-H-Isomerisierung ($R_{6.7}$) von $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ wurden im Mechanismus nicht berücksichtigt. Diese Reaktionen sind viel zu langsam, um effektiv mit den im Mechanismus verwendeten Reaktionen konkurrieren zu können: Nach Tab. 6.4 besitzt der β -C-H-Bindungsbruch ($R_{6.6}$) im Vergleich zu den Ringöffnungsreaktionen mit rund 75 kJ mol^{-1} eine viel höhere Schwellenenergie. Die 1,5-H-Isomerisierung ($R_{6.7}$) verläuft aus sterischen Gründen hauptsächlich über das TBA-Konformer (vgl. Abb. 6.3) und besitzt einen bityklischen und damit starren Übergangszustand, der bezüglich der Sesselkonformere energetisch ca. 60 kJ mol^{-1} höher liegt. Zusätzlich dazu gibt es experimentelle Hinweise darauf, dass der Isomerisierungskanal unter ähnlichen Bedingungen wie in dieser Arbeit unwichtig ist [118, 119].

Bevor die Geschwindigkeitskonstanten mit TST (Gl. 4.54) berechnet werden können, müssen zuerst Werte für die Reaktionswegentartung L (Gl. 4.43) zugewiesen und der mögliche Einfluss energetisch tiefliegender elektronisch angeregter Zustände betrachtet werden.

Für die Ringöffnungsreaktionen ($R_{6.10}$ und $R_{6.11}$) wurde jeweils $L = 2$ verwendet, da die Sesselkonformere C_5 -Symmetrie und die entsprechenden Übergangszustände C_1 -Symmetrie besitzen. Im elektronischen Grundzustand von CHE und CHA gibt es zwar einen Pseudo-Jahn-Teller-Effekt, der die C_5 -Symmetrie aufhebt [125]. Aufgrund der sehr geringen Energiebarriere zwischen den beiden resultierenden C_1 -Spezies (ca. 1 kJ mol^{-1} nach Ref. [125]) ist unter den experimentellen Bedingungen die Umwandlung ineinander sehr schnell. Deshalb erscheint es gerechtfertigt, eine effektive C_5 -Symmetrie anzunehmen. Ähnlich ist die Situation im Ringöffnungsprodukt $l\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$: Auch hier liegt aufgrund der Konformation der endständigen Methylengruppe streng genommen C_1 -

Symmetrie vor (vgl. Abb. 6.3). Da sich jedoch diese Gruppe mit einer Rotationsbarriere von weniger als $0,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ praktisch wie ein freier Rotator verhält, liegt auch hier eine effektive C_S -Symmetrie vor. Konsequenterweise wurde somit auch für die Ringschlussreaktionen ($R_{-6,10}$ und $R_{-6,11}$) jeweils $L = 2$ verwendet. Wie bereits erwähnt verläuft die Umwandlung der beiden Sesselkonformere ineinander über drei unterschiedliche Twist-Boot-Konformere. Hierbei besitzt jedes Twist-Boot-Konformer sowie die korrespondierenden Übergangszustände zu den Sesselkonformeren zwei optische Isomere (Symmetriegruppe C_1). Da jedoch die Schwellenenergien entlang dieser unterschiedlichen Umwandlungswege alle sehr ähnliche Werte besitzen (vgl. Tab. 6.1) und Reaktionen von Twist-Boot-Konformeren im Vergleich zu Reaktionen der Sesselkonformere schnell sind, wurde die Umwandlung der Sesselkonformere im Modell nur durch eine Übergangszustandskonfiguration charakterisiert. Diese Vereinfachung wurde durch Verwendung von $L = 6$ korrigiert: Es existieren *zwei* optische Isomere jedes Übergangszustands zu den *drei* Twist-Boot-Konformeren. Es stellte sich heraus, dass die Umwandlung der Sesselkonformere schnell gegenüber der Ringöffnung ist (vgl. Tab. 6.4). Es ist deshalb unkritisch, welcher der sechs Übergangszustände für die Umwandlung $\text{CHE} \rightleftharpoons \text{CHA}$ gewählt wird. Da die Energie des Übergangszustands für den Prozess $\text{CHE} \rightleftharpoons \text{TBI}$ ungefähr dem Mittelwert für alle Übergangszustände zu den Twist-Boot-Konformeren entspricht, wurde dieser Wert in der Modellierung verwendet.

Aufgrund der viel schnelleren Umwandlung der Konformere ineinander im Vergleich zur Ringöffnung ist das Gleichgewicht $\text{CHE} \rightleftharpoons \text{CHA}$ vor Beginn der Ringöffnungsreaktion eingestellt, auch wenn durch die Photolyse von Cyclohexylnitrit eventuell eine Anfangsverteilung von $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ generiert wird, die nicht dem Gleichgewichtswert entspricht.

Aus der Analyse des LIF-Spektrums von $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ folgt, dass ein energetisch tiefliegender elektronisch angeregter Zustand A möglicherweise relevant ist [125]. Für den A - X -Energieabstand wurden von Zu *et al.* [125] auf B3LYP/6-31+G*(d)-Niveau Werte von 110 (CHE) und 72 cm^{-1} (CHA) berechnet. Aus dem LIF-Spektrum erhielten sie für das detektierte Konformer - wahrscheinlich CHE - einen Wert von 62 cm^{-1} . Die beiden elektronischen Zustände entsprechen Elektronenkonfigurationen, in denen das ungepaarte Elektron ein Molekülorbital besetzt, das hauptsächlich am Sauerstoffatom lokalisiert ist. Dieses Orbital kann entweder in der (${}^2A'$) oder senkrecht zur (${}^2A''$) Symmetrieebene des Alkoxyradikals liegen. Für die Reaktionen von $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ wurde in der vorliegenden Arbeit angenommen, dass der energetische Abstand der beiden Zustände sich nicht verändert, so lange der Alkoxyradikalcharakter erhalten bleibt. Daher wurden die A - und X -Zustände mit einem energetischen Abstand von 60 cm^{-1} in der elektronischen

Zustandssumme für CHE, CHA sowie des Übergangszustands für $R_{6,12}$ berücksichtigt, d.h. es wurde hier jeweils $Q_{\text{el}} = 2 + 2 \exp(-60 \text{ cm}^{-1}hc/k_{\text{B}}T)$ gesetzt.

Bei den Übergangszuständen für die Ringöffnungsreaktionen ($R_{6,10}$ und $R_{6,11}$) ergibt sich ein anderes Bild: Diese sind produktähnlicher und spiegeln eher den Alkylradikalcharakter von $l\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ wieder. Dies wird auch bei Betrachtung der C-O-Bindungsabstände in den Übergangszuständen für $R_{6,10}$ und $R_{6,11}$ deutlich. Auf B3LYP/6-31G(d)-Niveau betragen diese jeweils 124 pm und liegen deutlich näher an dem Wert von 121 pm für die C-O-Doppelbindung in $l\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ als an den entsprechenden Werten von 137 und 138 pm für die C-O-Bindung in CHE bzw. CHA. Da für Alkylradikale elektronisch angeregte Zustände bei Temperaturen um 300 K typischerweise nicht berücksichtigt werden müssen, wurde für die Übergangszustände der Ringöffnungsreaktionen sowie für $l\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ jeweils $Q_{\text{el}} = 2$ verwendet.

Tabelle 6.4: Schwellenenergien E_0 , Reaktionswegentartungen L , Arrheniusparameter A und E_a , sowie Geschwindigkeitskonstanten k bei $T = 298 \text{ K}$ berechnet mit TST basierend auf Daten aus quantenchemischen Rechnungen (G3MP2B3). Die letzten beiden Reaktionen wurden im vereinfachten Modell nicht berücksichtigt. Einheiten: kJ mol^{-1} , s^{-1} .

Reaktion	E_0	L	A ¹	E_a	k
$R_{6,11}$	45,3 ³	2	$3,36 \times 10^{13}$	48,2	$1,2 \times 10^5$
$R_{-6,11}$ ²	30,7 ³	2	$1,47 \times 10^8$	22,9	$1,4 \times 10^4$
$R_{6,10}$ ²	48,7 ³	2	$4,21 \times 10^{13}$	51,8	$3,5 \times 10^4$
$R_{-6,10}$	32,7 ³	2	$1,95 \times 10^8$	25,1	$7,8 \times 10^3$
$R_{6,12}$ ⁴	47,0	6	$1,27 \times 10^{14}$	48,6	$3,9 \times 10^5$
$R_{-6,12}$ ⁴	45,6	6	$1,34 \times 10^{14}$	47,2	$7,0 \times 10^5$
$R_{6,13}$ ⁵	-	-	3×10^6	13	2×10^4
$R_{6,6}$ (CHA)	75,2	1	$1,54 \times 10^{13}$	78,2	$3,0 \times 10^{-1}$
$R_{6,6}$ (CHE)	75,1	1	$1,19 \times 10^{13}$	77,8	$2,7 \times 10^{-1}$

¹Inklusive der Reaktionswegentartung L .

²Die gehinderte innere Rotation in $l\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ wurde mit der Näherung $Q_{\text{int}} = Q_{\text{kor}}^*$ (Gl. 5.46) berücksichtigt.

³Angepasst, siehe Kap. 6.3.6.

⁴Übergangszustand für den Schritt CHE \rightarrow TBI, siehe Text.

⁵Experimenteller Wert, siehe Text.

Darauf basierend wurden für die Reaktionen $R_{6.10}$, $R_{-6.10}$, $R_{6.11}$, $R_{-6.11}$, $R_{6.12}$ sowie $R_{-6.12}$ Geschwindigkeitskonstanten mit der Theorie des Übergangszustands (Gl. 4.54) berechnet. Für den Verlustprozess von $l\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ ($R_{6.13}$) wurde eine temperaturunabhängige Geschwindigkeitskonstante von $2 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ aus den Experimenten übernommen (siehe hierzu Abb. 6.2 und die Diskussion in Kap. 6.3.7).

6.3.5 Kinetische Modellierung

Mit den Geschwindigkeitskonstanten aus Tab. 6.4 wurden Konzentrations-Zeit-Profile für die Spezies im vereinfachten Mechanismus ($R_{6.10}$ - $R_{6.13}$) durch numerische Integration der entsprechenden differentiellen Zeitgesetze simuliert. Anschließend wurde an die simulierten Profile dieselbe Funktion (Gl. 6.4) angepasst, die auch zur Anpassung der experimentellen Signale verwendet wurde (siehe Abb. 6.5). Zur Anpassung wurden hierbei die reduzierten Konzentrationen $[\text{CHE}](t)/[\text{CHE}]_0$, $[\text{CHA}](t)/[\text{CHA}]_0$, sowie $([\text{CHE}] + [\text{CHA}])(t)/([\text{CHE}]_0 + [\text{CHA}]_0)$ herangezogen und durch Anpassung von Gl. 6.4 die Geschwindigkeitskonstanten $k_{6.5}^{\text{mod}}(T)$, $k_{-6.5}^{\text{mod}}(T)$, und $k_{6.8}^{\text{mod}}(T)$ ermittelt. Diese können direkt mit den experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten $k_{6.5}(T)$, $k_{-6.5}(T)$, und $k_{6.8}(T)$ verglichen werden.

Durch systematische Analyse dieser Simulationen konnten die folgenden kinetischen Eigenschaften des Reaktionssystems abgeleitet werden:

- Die Anfangsverteilung der Sesselkonformere $[\text{CHE}]_0/[\text{CHA}]_0$ hat praktisch keinen Einfluss auf den Wert der modellierten Geschwindigkeitskonstanten $k_i^{\text{mod}}(T)$. Der Grund dafür ist, dass die Geschwindigkeitskonstanten $k_{6.12}(T)$ und $k_{-6.12}(T)$ einen um ungefähr eine Größenordnung höheren Wert besitzen als die Geschwindigkeitskonstanten $k_{6.10}(T)$, $k_{-6.10}(T)$, $k_{6.11}(T)$ und $k_{-6.11}(T)$. Daher erfolgt die Gleichgewichtseinstellung $\text{CHE} \rightleftharpoons \text{CHA}$ auf einer Zeitskala von $(k_{6.12}(T) + k_{-6.12}(T))^{-1} \approx 1 \mu\text{s}$, was bedeutend schneller ist als die experimentell beobachteten Abklingzeiten (vgl. Abb. 6.1). Somit kann für das Verhältnis $[\text{CHA}]_0/[\text{CHE}]_0 = k_{6.12}(T)/k_{-6.12}(T) = K_{6.12}(T)$ angenommen werden.
- Da die Gleichgewichtseinstellung für $R_{6.12}$ schnell in Vergleich zu den anderen unimolekularen Reaktionen ist, hängt der Wert der modellierten Geschwindigkeitskonstanten $k_i^{\text{mod}}(T)$ nur schwach davon ab, ob die Konzentrations-Zeit-Profile für $[\text{CHE}]$, $[\text{CHA}]$ oder $([\text{CHE}] + [\text{CHA}])$ zu ihrer Bestimmung herangezogen werden.

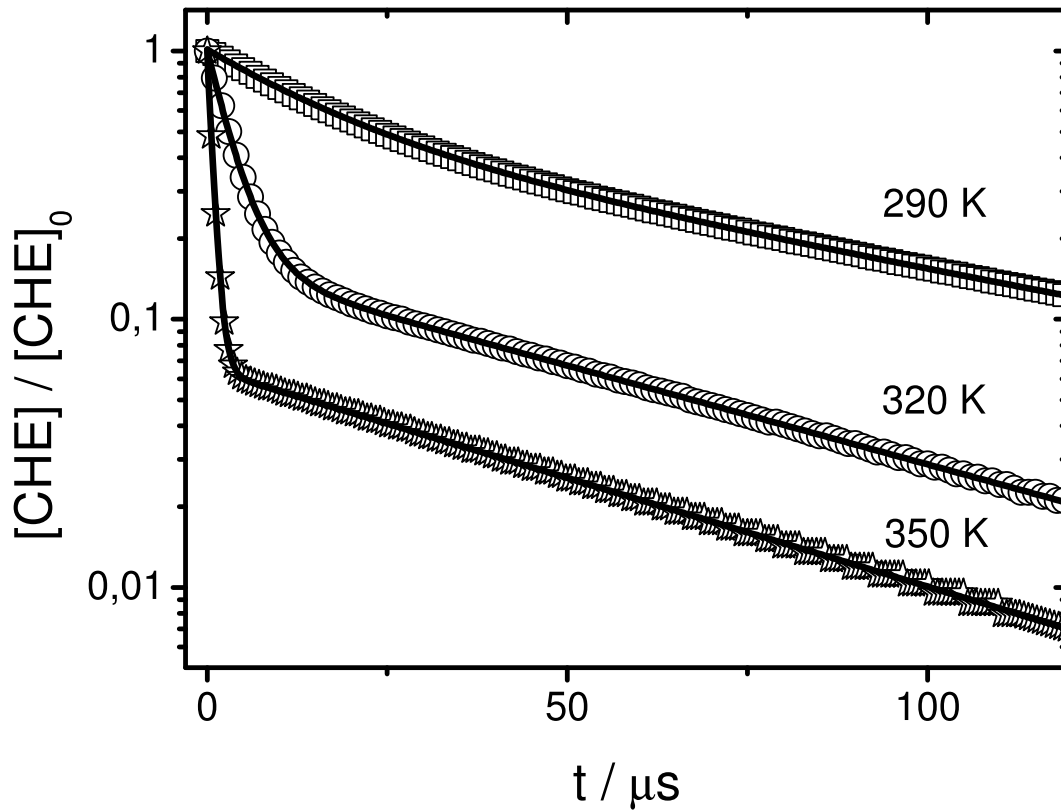


Abbildung 6.5: Simulierte Konzentrations-Zeit-Profile (Symbole) des äquatorialen Sesselkonformers für verschiedene Temperaturen mit der Anfangsbedingung $[\text{CHA}]_0 / [\text{CHE}]_0 = K_{6.12}(T)$. Die durchgezogenen Linien entsprechen der besten Anpassung nach Gl. 6.4.

Für alle drei Fälle wurden die Zusammenhänge

$$k_{6.5}^{\text{mod}}(T) \approx \frac{1}{2} (k_{6.10}(T) + k_{6.11}(T)) \quad (6.16)$$

$$k_{-6.5}^{\text{mod}}(T) \approx k_{-6.10}(T) + k_{-6.11}(T) \quad (6.17)$$

$$k_{6.8}^{\text{mod}}(T) \approx k_{6.13}(T) \quad (6.18)$$

gefunden. Es sei hier jedoch angemerkt, dass direkte Beziehungen zwischen den Geschwindigkeitskonstanten $k_i^{\text{mod}}(T)$ und $k_j(T)$ nur dann existieren, wenn die Summe $([\text{CHE}] + [\text{CHA}])$ zur Bestimmung der modellierten Geschwindigkeitskonstanten $k_i^{\text{mod}}(T)$ herangezogen wird. Nur in diesem Fall gilt Gl. 6.4 streng und man erhält

aus formalkinetischen Betrachtungen

$$k_{6.5}^{\text{mod}}(T) = \frac{k_{6.10}(T) + K_{6.12}(T)k_{6.11}(T)}{1 + K_{6.12}(T)} \quad (6.19)$$

$$k_{-6.5}^{\text{mod}}(T) = k_{-6.10}(T) + k_{-6.11}(T) \quad (6.20)$$

$$k_{6.8}^{\text{mod}}(T) = k_{6.13}(T). \quad (6.21)$$

Wird das Konzentrations-Zeit-Profil nur eines Konformers zur Anpassung verwendet, gilt Gl. 6.4 streng genommen nicht, zudem existieren in diesem Fall keine einfachen Zusammenhänge wie in Gl. 6.19 - 6.21. Da jedoch alle beteiligten Elementarschritte erster Ordnung sind, könnten die Konzentrations-Zeit-Profile in geschlossener Form durch eine triexponentielle Funktion mit den entsprechenden Eigenwerten als Abklingkonstanten beschrieben werden [127]. Bei der Bestimmung der Parameter solcher multiexponentieller Abklingkurven handelt es sich jedoch um ein bekannt schlecht konditioniertes Problem [133]. Eine eindeutige Bestimmung der Abklingkonstanten erfordert extrem genaue Daten, d.h. experimentelle Profile mit einem sehr guten Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Eine Diskussion darüber findet sich in Ref. [133], neuere Aspekte hierzu werden in Ref. [134] und [135] behandelt. In vielen Fällen ist es gar nicht möglich, anhand der experimentellen Signale die genaue Anzahl der benötigten Exponentialterme zu bestimmen, und ein Datensatz, der mit einer multiexponentiellen Funktion berechnet wurde, lässt sich oft hinreichend genau durch ein biexponentielles Modell wiedergeben. Für die Bedingungen in der vorliegenden Arbeit ist dies anhand Abb. 6.5 ersichtlich. Hier sind die simulierten Profile, die streng genommen durch eine triexponentielle Abklingfunktion charakterisiert sind, praktisch ununterscheidbar zur Anpassung, die mit der biexponentiellen Funktion (Gl. 6.4) vorgenommen wurde. Daher wurden die Profile nicht mit einer triexponentiellen Funktion angepasst, stattdessen wurde eine biexponentielle Funktion (Gl. 6.4) verwendet.

- Der Wert für die Geschwindigkeitskonstante $k_{6.13}(T)$ in der Modellierung hat einen sehr geringen Einfluss auf die abgeleiteten Geschwindigkeitskonstanten $k_{6.5}^{\text{mod}}(T)$ und $k_{-6.5}^{\text{mod}}(T)$, solange die korrekte Größenordnung verwendet wird. Deshalb wurde $k_{6.13}(T) = 2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ verwendet und die leicht positive Temperaturabhängigkeit von $k_{6.8}(T)$ aus dem Experiment vernachlässigt (vgl. Abb. 6.2).

6.3.6 Anpassung der Parameter

Um die berechneten Geschwindigkeitskonstanten für die reversible Ringöffnung $k_{6.5}^{\text{mod}}(T)$ und $k_{-6.5}^{\text{mod}}(T)$ in bestmögliche Übereinstimmung mit den experimentellen Werten $k_{6.5}(T)$ und $k_{-6.5}(T)$ zu bringen, war die Anpassung einiger Parameter notwendig.

Energien Zur Angleichung der Aktivierungsenergien war eine Korrektur der Schwellenenergien der Ringöffnungs- und Ringschlussreaktionen erforderlich. Dabei wurde davon ausgegangen, dass die *Unterschiede* in den Energien für die CHE- und CHA-Konformere aus den G3MP2B3-Rechnungen verlässlich sind. Daher wurden diese Differenzen festgehalten und die entsprechenden Schwellenenergien um denselben Betrag verändert. Diese Vorgehensweise wird dadurch gestützt, dass sich für diese Energieunterschiede mit verschiedenen quantenchemischen Methoden sehr ähnliche Werte ergeben (vgl. Tab. 6.3). Die beste Anpassung für $k_{6.5}(T)$ ergab sich bei Erhöhung von $E_{0(6.10)}$ und $E_{0(6.11)}$ um jeweils $2,8 \text{ kJ mol}^{-1}$. Das Ergebnis ist in Abb. 6.6 gezeigt.

Die berechneten Werte für die Geschwindigkeitskonstanten für die Ringschlussreaktion lagen zunächst um beinahe zwei Größenordnungen höher als die experimentellen Werte. Dies konnte nicht durch eine alleinige Anhebung der Schwellenenergie für die Ringschlussreaktion kompensiert werden: Hieraus würde sich eine viel zu große Abweichung zwischen der modellierten und experimentell ermittelten Aktivierungsenergie ergeben. Um die Aktivierungsenergien in gute Übereinstimmung zu bringen, wurden stattdessen $E_{0(-6.10)}$ und $E_{0(-6.11)}$ um jeweils nur $1,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ erhöht. Das Ergebnis ist in Abb. 6.7 gezeigt. Für den Moment soll hierbei die Diskrepanz in den absoluten Werten von $k_{-6.5}(T)$ nicht beachtet werden.

Diese Veränderungen der Schwellenenergien entsprechen einer Erhöhung der Reaktionsenthalpie für die Ringöffnungsreaktion um $1,3 \text{ kJ mol}^{-1}$. Alle anderen Energien wurden nicht angepasst. Bezüglich der Energiebarriere für die Umwandlung der Sesselkonformere ineinander, $\text{CHE} \rightleftharpoons \text{CHA}$, sei angemerkt, dass Werte für die Aktivierungsenergie um 45 kJ mol^{-1} experimentell für substituierte Cyclohexane in Lösung gefunden wurden [136]. Dies liegt nahe bei den Ergebnissen der Berechnungen in der vorliegenden Arbeit (vgl. Tab. 6.1).

Gehinderte innere Rotation in $l\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ Bezüglich der Abweichungen in den Absolutwerten für $k_{-6.5}(T)$ zwischen Experiment und Modell (siehe oben) muss berücksichtigt werden, dass bis hierher für alle Berechnungen von Geschwindigkeitskonstanten harmonische Schwingungswellenzahlen verwendet wurden. Bei der Ringschlussreaktion wandeln

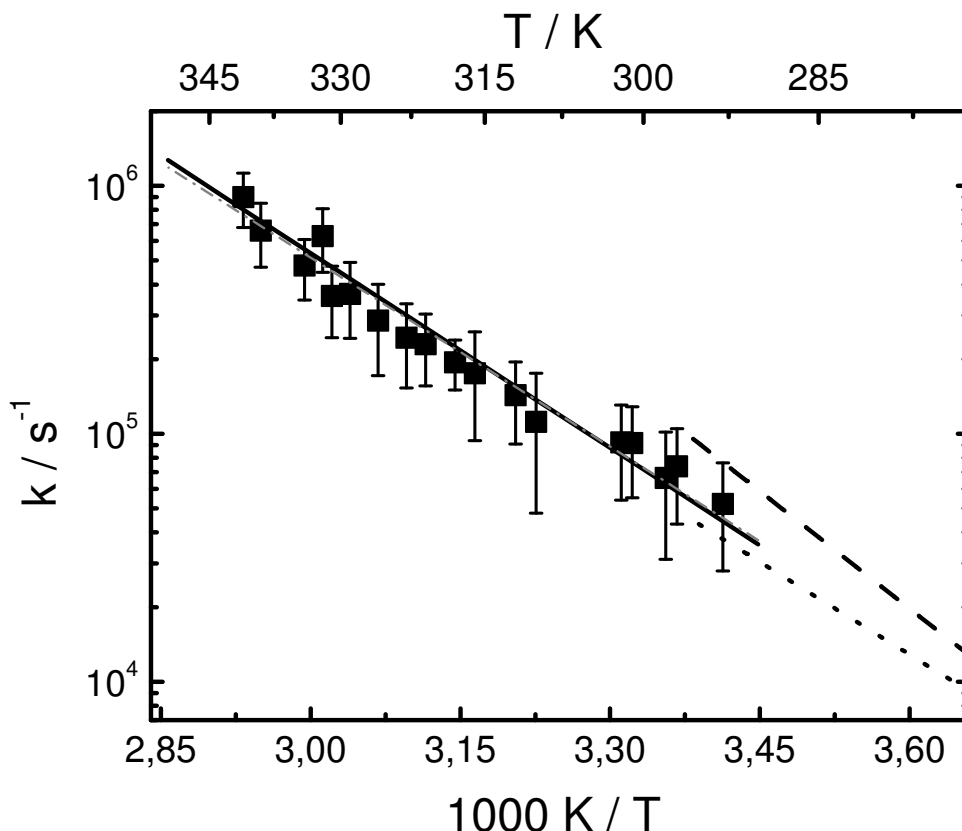


Abbildung 6.6: Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten $k_{6,5}(T)$. Quadrate: experimentelle Ergebnisse aus der vorliegenden Arbeit; durchgezogene Linie: beste Anpassung der Modellierungsergebnisse wie in Kap. 6.3.6 beschrieben; gepunktete Linie: experimentelle Werte aus Ref. [121]; gestrichelte Linie: experimentelle Werte aus Ref. [122]; gestrichelt-gepunktete Linie: experimentelle Werte für die Geschwindigkeitskonstante der Gleichgewichtseinstellung $\text{CHE} \rightleftharpoons \text{CHA}$ aus einer früheren Arbeit des Autors [124].

sich jedoch formal fünf innere Rotationsfreiheitsgrade auf dem Weg von $l\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ zum zyklischen Übergangszustand in Ringtorsionen um. Die damit verbundene Verringerung der Aktivierungsentropie wird zu einer signifikanten Verkleinerung des präexponentiellen Faktors der Geschwindigkeitskonstante für die Ringschlussreaktion führen (siehe hierzu auch die Diskussion in Kap. 5.5). Die Beschreibung der fünf Torsionsfreiheitsgrade als harmonische Oszillatoren ist deshalb für $l\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ nicht adäquat. Dies zeigt sich durch die deutliche Überschätzung der experimentellen Geschwindigkeitskonstanten $k_{6,5}(T)$ durch die Modellierung (siehe Abb. 6.7). In Bezug auf die in Kap. 5.4 eingeführte Nomenklatur entspricht die Verwendung harmonischer Schwingungswellenzahlen für alle inneren Freiheitsgrade der Näherung $Q_{\text{int}} = Q_{\text{HO}}$ (Gl. 5.44). Wendet man anstelle dessen die

Näherung $Q_{\text{int}} = Q_{\text{korr}}$ (Gl. 5.45) an, so führt dies zu einer Überschätzung der Entropie von $l\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ und damit zu einer Unterschätzung des experimentellen Werts für $k_{-6.5}(T)$. Eine nahezu quantitative Übereinstimmung zwischen Experiment und Modellierung ohne weitere Anpassung lässt sich erreichen, wenn zur Korrektur der Zustandssumme von $l\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ das jüngst vorgeschlagene Verfahren $Q_{\text{int}} = Q_{\text{korr}}^*$ (Gl. 5.46) [93, 94, 102] verwendet wird (siehe Kap. 5.4 für eine Beschreibung der Näherungen).

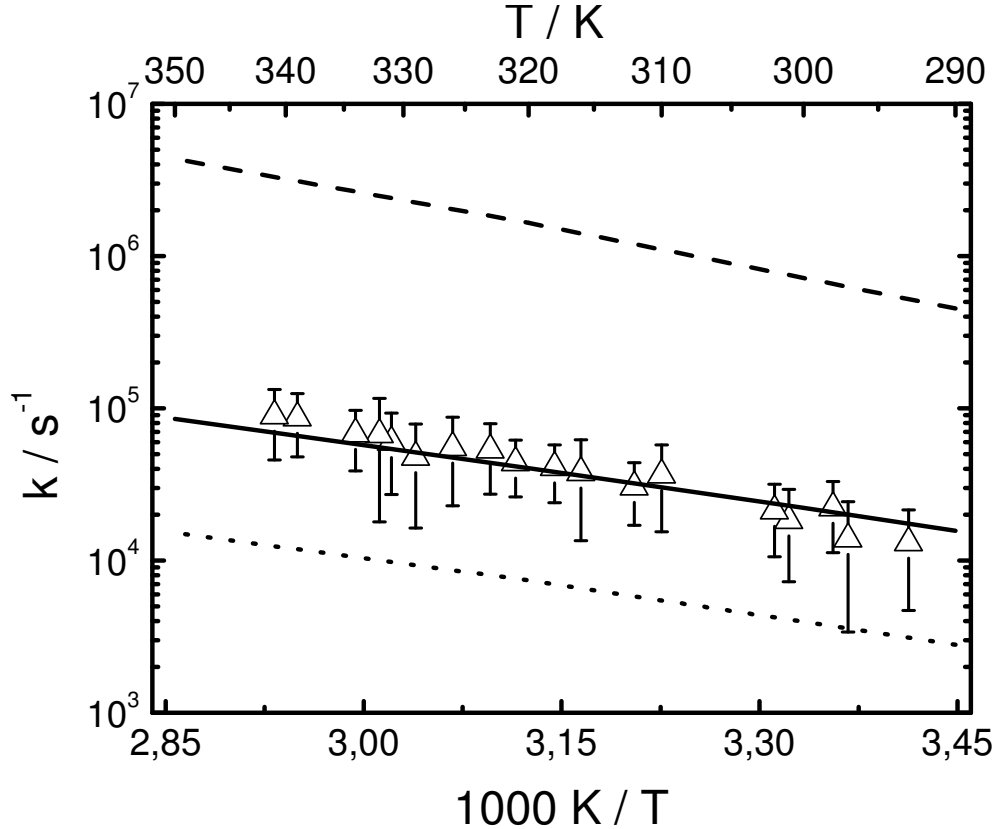


Abbildung 6.7: Modellabhängigkeit der aus der Simulation erhaltenen Geschwindigkeitskonstante $k_{-6.5}(T)$ bezüglich der Beschreibung der gehinderten inneren Rotationsfreiheitsgrade in $l\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$. Dreiecke: experimentelle Ergebnisse aus dieser Arbeit; gestrichelte Linie: Näherung $Q_{\text{int}} = Q_{\text{HO}}$ (Gl. 5.44); gepunktete Linie: Näherung $Q_{\text{int}} = Q_{\text{korr}}$ (Gl. 5.45); durchgezogene Linie: Näherung $Q_{\text{int}} = Q_{\text{korr}}^*$ (Gl. 5.46).

Diese Ergebnisse sind deshalb bemerkenswert, weil sie völlig mit den Beobachtungen übereinstimmen, die bei der Berechnung der Entropie von n-Alkanen in Kap. 5.5 abgeleitet wurden: Die experimentellen Werte der Entropie wurden durch die Näherung $Q_{\text{int}} = Q_{\text{HO}}$ unterschätzt, während die Berücksichtigung der gehinderten inneren Rotation durch die Näherung $Q_{\text{int}} = Q_{\text{korr}}$ zu einer Überschätzung des Einflusses der gehinderten

inneren Rotation und damit zu einer Überschätzung der experimentellen Entropie führte. Eine hervorragende Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Werten ergab sich mit der Näherung $Q_{\text{int}} = Q_{\text{kor}}^*$.

Es zeigt sich also auch hier, dass das einfache, intuitive Ersetzen der harmonischen Zustandssumme für einen Torsionsfreiheitsgrad (Normalmode) durch die Zustandssumme für einen eindimensionalen gehinderten inneren Rotator (Lokalmode) offensichtlich nicht adäquat ist.

Die zur Berechnung der Energieeigenwerte der eindimensionalen inneren Rotationsfreiheitsgrade benötigten eindimensionalen Torsionspotentiale für $l\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ wurden auf B3LYP/6-31G(d)-Niveau berechnet. An diese Potentiale wurde jeweils eine Fourier-Reihe (Gl. 5.10) angepasst. Das reduzierte Trägheitsmoment I_{red} (Gl. 5.11) wurde jeweils aus der Gleichgewichtsgeometrie von $l\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ berechnet. Die Berechnung der Energieeigenwerte für die eindimensionalen gehinderten inneren Rotationsfreiheitsgrade erfolge mit dem Programm EigenMSinII (siehe Kap. 5.3.1). Die Werte für die Fourierkoeffizienten, reduzierten Trägheitsmomente sowie harmonischen Schwingungswellenzahlen $\tilde{\nu}^*$ (Gl. 5.47) sind in Tab. 9.3 im Anhang angegeben.

6.3.7 Optimierte Parameter

Basierend auf den modellierten Geschwindigkeitskonstanten k_i^{mod} können die Temperaturabhängigkeiten der Geschwindigkeitskonstanten für die Ringöffnungs- und Ringschlussreaktion einer Gleichgewichtsmischung der Konformere CHE und CHA wie folgt parametrisiert werden:

$$k_{6.5}(T) = 3,80 \times 10^{13} \exp\left(-\frac{50,1 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ s}^{-1} \quad (6.22)$$

$$k_{-6.5}(T) = 3,02 \times 10^8 \exp\left(-\frac{23,8 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ s}^{-1} \quad (6.23)$$

Diese Beziehungen entsprechen den durchgezogenen Linien in Abb. 6.6 und 6.7 und besitzen einen Fehler für $k_{6.5}(T)$ und $k_{-6.5}(T)$ von abgeschätzten 30 % (vgl. Kap. 3.3).

Die Resultate aus früheren Arbeiten [121, 122] für die Geschwindigkeitskonstante der Ringöffnungsreaktion sind ebenfalls in Abb. 6.6 gezeigt. In der Untersuchung von Orlando *et al.* [121] wurde das Verhältnis $k_{6.9}/k_{6.5}$ aus der Analyse der Endprodukte im Temperaturbereich von 273 bis 296 K und bei Drücken von 933 bis 1000 mbar bestimmt. Mit dem empfohlenen Wert $k_{6.9}(T) = 1,5 \times 10^{-14} \exp(-200 \text{ K}/T) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [137] konnte der Ausdruck $k_{6.5}(T) = 1,2 \times 10^{13} \exp(-47,8 \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ s}^{-1}$ für die Geschwindig-

keitskonstante der Ringöffnung abgeleitet werden. Zhang *et al.* [122] bestimmten die Geschwindigkeitskonstante für $R_{6,9}$ durch LIF von $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ bei Temperaturen zwischen 225 und 302 K und Drücken zwischen 67 und 167 mbar. Eine Kombination ihres Ergebnisses für $k_{6,9}$ mit dem Verhältnis $k_{6,9}/k_{6,5}$ aus Ref. [121] ergibt den Ausdruck $k_{6,5}(T) = 4,5 \times 10^{15} \exp(-60,4 \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ s}^{-1}$ mit einem ungewöhnlich großen präexponentiellen Faktor und einer dementsprechend hohen Aktivierungsenergie. Die Resultate aus der vorliegenden Arbeit sind konsistent mit den Ergebnissen von Orlando *et al.* [121], wohingegen der Ausdruck für $k_{6,5}(T)$ von Zhang *et al.* [122] einen leicht größeren Wert der Geschwindigkeitskonstanten im Temperaturbereich dieser Arbeit ergeben würde. Eine RRKM/Mastergleichungsanalyse in Ref. [122] ergab folgende Ausdrücke für die Geschwindigkeitskonstanten der Ringöffnungsreaktionen der beiden Sesselkonformere für einen Druck von ungefähr 1 bar: $k_{6,10}(T) = 2,4 \times 10^{13} \exp(-50,5 \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ s}^{-1}$ für das CHE- und $k_{6,11}(T) = 2,0 \times 10^{13} \exp(-47,5 \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ s}^{-1}$ für das CHA-Konformer, was in guter Übereinstimmung zu den Berechnungen in der vorliegenden Arbeit steht (vgl. Tab. 6.4). Die größeren Werte ihrer experimentell abgeleiteten Arrheniusparameter wurden von Zhang *et al.* [122] einer unterschiedlichen Reaktivität der beiden Sesselkonformere gegenüber O_2 zugeschrieben. Dies wurde bereits in Kap. 6.1 diskutiert.

In einer früheren Arbeit des Autors [124] wurden die experimentellen Ergebnisse als Einstellung des Gleichgewichts $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O} \rightleftharpoons l\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ interpretiert. Für die Geschwindigkeitskonstante, welche die Gleichgewichtseinstellung beschreibt, wurde der Ausdruck $k_{GG}(T) = 2,2 \times 10^{13} \exp(-48,7 \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ s}^{-1}$ abgeleitet. In Abb. 6.6 zeigt sich, dass dieser Ausdruck der Geschwindigkeitskonstanten für die Ringöffnung aus der vorliegenden Arbeit ($k_{6,5}(T)$) sehr ähnlich ist. Durch formalkinetische Betrachtungen kann gezeigt werden, dass die Geschwindigkeitskonstante einer Gleichgewichtseinstellung genau der Summe der Geschwindigkeitskonstanten für die Hin- und Rückreaktion entspricht. In der vorliegenden Arbeit kann hierfür der Wert $k_{GG}(T) = k_{6,5}(T) + k_{-6,5}(T) = 9,8 \times 10^{12} \exp(-46,0 \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ s}^{-1}$ abgeleitet werden. Innerhalb der Fehlergrenzen stimmt der Wert aus Ref. [124] gut mit dem in der vorliegenden Arbeit erhaltenen überein. Dies zeigt, dass die Auswertung in Ref. [124] zwar dazu geeignet war, um einen realistischen Wert für die Summe der Geschwindigkeitskonstanten für die Ringöffnungs- und Ringschlussreaktion zu bestimmen. Es gelang jedoch im Gegensatz zur vorliegenden Arbeit nicht, individuelle Geschwindigkeitskonstanten für die Ringöffnungs- und Ringschlussreaktion abzuleiten.

Für die Ringschlussreaktion konnten keine kinetischen Daten in der Literatur gefunden werden. Es ist jedoch aufschlussreich, den Wert für den präexponentiellen Faktor

von $k_{-6.5}(T)$ mit thermochemischen Abschätzungen zu vergleichen. Benson [138] verglich die Entropien von offenkettigen C_6 - und C_7 -Spezies mit den entsprechenden Werten für die zyklischen Spezies. Er fand heraus, dass die Entropie um $(19,7 \pm 1,3)$ J mol⁻¹ K⁻¹ pro verschwindendem gehindertem inneren Rotator abnimmt. Bei der Ringschlussreaktion $l\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O} \rightarrow c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ verschwinden fünf gehinderte innere Rotatoren, was eine Abnahme der Entropie um $(98,5 \pm 6,5)$ J mol⁻¹ K⁻¹ und damit näherungsweise eine Aktivierungsentropie von $(-98,5 \pm 6,5)$ J mol⁻¹ K⁻¹ zur Folge hat. Mit einer Reaktionswegentartung von 2 ergibt sich daraus ein präexponentieller Faktor von ungefähr $2,6 \times 10^8$ s⁻¹ bei 320 K mit einer geschätzten Unsicherheit von einem Faktor 2. Angesichts der einfachen Betrachtungsweise ist die Übereinstimmung mit dem Resultat für den präexponentiellen Faktor aus der vorliegenden Arbeit erstaunlich.

Aus den Arrheniusausdrücken Gl. 6.22 und 6.23 kann eine Gleichgewichtskonstante $K_{6.5}(T) = k_{6.5}(T)/k_{-6.5}(T)$ für die reversible Ringöffnungsreaktion abgeleitet werden:

$$K_{6.5}(T) = 1,26 \times 10^5 \exp\left(-\frac{26,3 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right). \quad (6.24)$$

Da $k_{6.5}(T)$ und $k_{-6.5}(T)$ effektive Geschwindigkeitskonstanten für eine Gleichgewichtsmischung von CHE und CHA sind, handelt es sich bei $K_{6.5}(T)$ um eine effektive Gleichgewichtskonstante für eine Gleichgewichtsmischung der Sesselkonformere und dem offenkettigen Isomer $l\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$. Es sei angemerkt, dass der Wert der Reaktionsenthalpie $\Delta_r H_{6.5}^\ominus = 26,3$ kJ mol⁻¹ aus Gl. 6.24 exakt mit der Abschätzung von Aschmann *et al.* [119] bei $T = 298$ K übereinstimmt.

In der Modellierung wurde für die Geschwindigkeitskonstante $k_{6.13}(T)$ für den Verlustprozess von $l\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ ein temperaturunabhängiger Wert von 2×10^{-4} s⁻¹ verwendet. Wie bereits weiter oben angemerkt ist die Wahl des absoluten Wertes für $k_{6.13}(T)$ unkritisch, solange die richtige Größenordnung verwendet wird. Die genaue Art des Verlustprozesses ist schwierig zu beleuchten. Aufgrund der schwachen Temperaturabhängigkeit von $k_{6.13}$ (vgl. Abb. 6.2) können unimolekulare Reaktionen mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden. Dafür spricht auch die Tatsache, dass die Schwellenenergien für die Folgereaktionen von $l\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ allesamt deutlich größer sind als die experimentell gefundene Aktivierungsenergie (siehe hierzu das Potentialdiagramm in Ref. [124]). Dies deutet darauf hin, dass dieser Verlustprozess überwiegend durch bimolekulare Reaktionen von $l\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ wahrscheinlich mit dem Radikalvorläufer verursacht wird. Da dieser Prozess auf die Kinetik der Ringöffnungs-/Ringschlussreaktion von $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ praktisch keinen Einfluss hat, wurde seinem Ursprung nicht weiter nachgegangen.

6.4 Zusammenfassung

Die Kinetik des thermischen unimolekularen Zerfalls des Cyclohexoxyradikals wurde experimentell bei Temperaturen zwischen 293 und 341 K und Drücken von 5 bis 50 bar mit Helium als Badgas untersucht. Eine Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten wurde nicht beobachtet. Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten wurde mit einem vereinfachten Modell analysiert, deren Geschwindigkeitskonstanten mit der Theorie des Übergangszustands berechnet wurden. Die benötigten Parameter von Reaktanden und Übergangszuständen wurden quantenchemisch berechnet.

Die experimentellen Ergebnisse lassen sich durch einen Mechanismus erklären, in dem die reversible Ringöffnungsreaktion von *c*-C₆H₁₁O aus einem Gemisch der axialen und äquatorialen Sesselkonformere abläuft, das sich untereinander im Gleichgewicht befindet. Eine adäquate Beschreibung der gehinderten inneren Rotationsfreiheitsgrade im Ringöffnungsprodukt erwies sich als entscheidend, um die experimentellen Ergebnisse akkurat modellieren zu können. Die für gewöhnlich benutzte Methode, das einfache Ersetzen der harmonischen Zustandssummen für die Torsions-(Normal-)Moden durch die Zustandssummen für die eindimensionalen gehinderten inneren Rotationsmoden (Lokalmoden), erwies sich zur Berechnung der Zustandssummen dieser Freiheitsgrade als nicht ausreichend. Mit einer jüngst vorgeschlagenen Methode konnte eine signifikante Verbesserung und eine nahezu quantitative Übereinstimmung zwischen Experiment und Modell erreicht werden.

Die Geschwindigkeitskonstanten für die Ringöffnungs- und Ringschlussreaktion für eine Gleichgewichtsmischung an Cyclohexoxykonformeren wurden in Arrheniusdarstellung parametrisiert und zudem eine effektive Gleichgewichtskonstante abgeleitet.

7 Die Reaktion von NCN mit NO

7.1 Einleitung

Stickstoffmonoxid (NO) trägt zu einem großen Teil zur Luftverschmutzung in der heutigen Zeit bei [139]. Die weltweite NO-Emission beläuft sich auf (45 ± 7) Tg N / a, wovon der anthropogene Anteil ca. 60 % einnimmt und überwiegend aus der Verbrennung fossiler Energieträger resultiert [139]. Die Kenntnis der Bildungsmechanismen von NO in Verbrennungsprozessen sowie der Kinetik der beteiligten chemischen Reaktionen kann einen wichtigen Teil dazu beitragen, die Bildung von NO zu kontrollieren und seine Emission zu reduzieren.

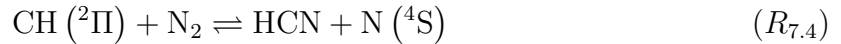
Es werden zwei Mechanismen diskutiert, deren Einfluss auf die NO-Bildung zu einem großen Teil vom Kraftstoff/Luft-Verhältnis sowie von der Temperatur abhängt. Unter brennstoffarmen Bedingungen und hohen Temperaturen wird der thermische oder Zeldovich-Mechanismus [140] als der entscheidende Prozess angesehen, während unter brennstoffreichen Bedingungen die sog. prompte NO-Bildung nach dem Fenimore-Mechanismus [141] an Wichtigkeit gewinnt. Mit der Bildung von NO aus brennstoffgebundenem Stickstoff sowie dem N_2O -Kanal [142] existieren noch weitere Wege, die im Vergleich zum thermischen und prompten NO in der Regel jedoch unbedeutend sind.

Die wichtigsten Elementarreaktionen des Zeldovich-Mechanismus werden gut verstanden [142]:

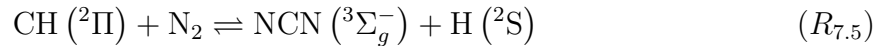


Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist $R_{7.1}$ mit einer Aktivierungsenergie von ca. 320 kJ mol^{-1} . Da die Aktivierungsenergie groß ist und die Konzentration an O-Atomen in Flammen mit steigender Temperatur stark ansteigt [142], ist der Einfluss des Zeldovich-Mechanismus auf die NO-Bildung stark temperaturabhängig.

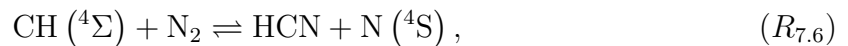
Unter brennstoffreichen Bedingungen gewinnt die prompte NO-Bildung nach dem Fenimore-Mechanismus [141] an Bedeutung. Im Gegensatz zum Zeldovich-Mechanismus ist der Fenimore-Mechanismus sehr komplex und die beteiligten Prozesse sind bis heute nur unzureichend charakterisiert [143]. Es gilt jedoch als sicher [142, 143, 144, 145], dass der einleitende Schritt aus der Reaktion von CH-Radikalen mit N₂ besteht. Es wurde lange Zeit davon ausgegangen [141, 142, 143], dass diese Reaktion hauptsächlich über den spinverbotenen Kanal



abläuft. Neuere Ergebnisse zeigen jedoch, dass der mit der Spinumkehr verbundene Wechsel der Potentialflächen zu langsam ist, um die experimentellen Ergebnisse für die Kinetik dieser Reaktion durch den Kanal $R_{7.4}$ erklären zu können (siehe Ref. [146] und darin zitierte Literatur). Diese Diskrepanz zwischen Experiment und Theorie wurde durch Arbeiten von Moskaleva und Lin [147, 148] aufgelöst. Sie konnten durch quantenchemische Berechnungen zeigen, dass neben dem spinverbotenen Kanal ($R_{7.4}$) der spinerlaubte Prozess



ablaufen kann. Dies wurde in der Folge durch einen Nachweis von Cyanonitren (NCN) in Kohlenwasserstoff-Flammen untermauert [149]. Durch laserspektroskopische Messungen an einer Niederdruck-Methan/Luft/Stickstoff-Flamme konnte zudem jüngst gezeigt werden, dass die Konzentration von NCN mit der CH-Konzentration korreliert ist [145]. Hier sei zudem die experimentelle Arbeit von Vasudevan *et al.* erwähnt [150], in der NCN als Produkt der CH+N₂-Reaktion hinter Stoßwellen durch Absorptionsmessungen nachgewiesen werden konnte. In einer neuen theoretischen Studie [151] konnten die experimentellen Ergebnisse der Kinetik der CH+N₂-Reaktion [150, 152, 153, 154, 155] durch Mastergleichungsrechnungen basierend auf Parametern aus hochgenauen quantenchemischen Rechnungen für $R_{7.5}$ quantitativ reproduziert werden. Der Beitrag der Reaktion



die auf der Quartett-Potentialfläche abläuft, zur CH+N₂-Kinetik wurde für $T < 3000$ K auf unter 16 % abgeschätzt [151].

Man muss daher heute davon ausgehen, dass die CH+N₂-Reaktion in Verbrennungsprozessen hauptsächlich über den Kanal $R_{7.5}$ abläuft. Somit ist NCN ein wichtiges In-

termediat, dessen Folgereaktionen wesentlich zur Bildung von promptem NO beitragen [143]. Bezogen auf ihre Relevanz ist bis heute vergleichsweise wenig über die Kinetik von NCN-Reaktionen bekannt [156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163]. Experimentelle Daten der Geschwindigkeitskonstanten über einen größeren Temperatur- und Druckbereich existieren nur zu den Reaktionen $\text{NCN} + \text{NO}$ [157, 158] sowie $\text{NCN} + \text{NO}_2$ [163]. Zusätzlich wurden von Baren und Hershberger [157] Obergrenzen der Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen $\text{NCN} + \text{O}_2$ ($k < 1,0 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) und die $\text{NCN} + \text{C}_2\text{H}_4$ ($k < 1,5 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) bei $T = 298 \text{ K}$ und $P \approx 4 \text{ mbar}$ angegeben.

In verschiedenen Artikeln wurde darauf hingewiesen, dass die Kinetik von NCN trotz seiner Wichtigkeit für die prompte NO-Bildung nahezu unbekannt ist [143, 164] und dass vor allem für die Reaktionen $\text{NCN} + \text{O}_2$, $\text{NCN} + \text{OH}$, $\text{NCN} + \text{O}$, sowie $\text{NCN} + \text{H}$ kinetische Daten zur Modellierung von Verbrennungsprozessen dringend benötigt werden. Es konnte gezeigt werden [164], dass experimentelle Ergebnisse zur NO-Bildung in Methan-Flammen [165] unter stöchiometrischen bzw. fetten Bedingungen durch eine Modellierung basierend auf dem Kanal $R_{7,5}$, d.h. unter Einbeziehung des NCN-Kanals, wesentlich besser reproduziert werden können als unter Verwendung des klassischen prompten NO-Bildungsmechanismus mit der Initiierungsreaktion $R_{7,4}$. Hierbei sei angemerkt, dass in Ref. [164] für die NCN-Folgechemie nur Schätzungen für die Geschwindigkeitskonstanten verwendet wurden [166, 167] und dass keine quantitative Übereinstimmung zu den Experimenten vorlag. Durch eine Variation der im Modell verwendeten Geschwindigkeitskonstanten innerhalb ihrer angegebenen Fehlergrenzen konnten die experimentellen Ergebnisse nahezu quantitativ reproduziert werden. Zudem wurde in Ref. [164] gezeigt, dass der prompte NO-Mechanismus bei der NO-Bildung für Kraftstoff/Luft-Verhältnisse $> 0,76$ dominiert. Vor allem die Unsicherheiten der kinetischen Parameter der bimolekularen Reaktionen $\text{NCN} + \text{O}_2$, $\text{NCN} + \text{OH}$, sowie $\text{NCN} + \text{H}$ tragen zu einem wesentlichen Teil zur Unsicherheit der vorhergesagten NO-Profile bei [164]. Durch Charakterisierung der Kinetik dieser Reaktionen und Bereitstellung kinetischer Parameter kann diese Unsicherheit reduziert werden.

In unserer Arbeitsgruppe stehen mit der LIF/Photolyseapparatur sowie mit der Stoßwellentechnik Methoden zur Verfügung, um die Kinetik von NCN-Reaktionen zu untersuchen. In Rahmen der vorliegenden Arbeit bestand ein Ziel zunächst darin, einen geeigneten NCN-Vorläufer zu finden. In der Literatur wurde NCN für kinetische Experimente bislang entweder photolytisch aus Cyanazid (NCN_3) [158, 163],



oder durch Cophotolyse von Diazomethan (CH_2N_2) und Dicyan (C_2N_2) [157],



jeweils bei 193 nm erzeugt. Bei letzterer Methode ist der Mechanismus unbekannt. Speziell für kinetische Experimente ergibt sich zusätzlich das Problem, dass NCN durch bimolekulare Prozesse gebildet wird, was eine Überlagerung der Bildungsreaktionen von NCN mit der zu untersuchenden Kinetik zur Folge haben kann. Deshalb wurde in der vorliegenden Arbeit NCN_3 als NCN-Vorläufer verwendet. Die Beschreibung der Synthese von NCN_3 und eine Diskussion des Photolysemechanismus findet sich in Kap. 7.2.2.

Zu Beginn der Untersuchungen der NCN-Kinetik im Rahmen der vorliegenden Arbeit im November 2007 waren lediglich temperatur- und druckabhängige Geschwindigkeitskonstanten für die NCN+NO-Reaktion bekannt [157, 158]. Deshalb bot es sich an, zunächst die Kinetik dieser Reaktion experimentell zu untersuchen und mit den Ergebnissen aus der Literatur zu vergleichen, bevor dann die Kinetik anderer, für die NO-Bildung relevanterer Reaktionen von NCN in unserer Arbeitsgruppe kinetisch untersucht werden.

In der ersten experimentellen Studie zur Kinetik der NCN+NO-Reaktion aus dem Jahre 2002 [157] wurde NCN wie oben beschrieben durch Cophotolyse von Diazomethan (CH_2N_2) und Dicyan (C_2N_2) bei 193 nm erzeugt und NCN durch LIF nach Anregung bei 329,01 nm resonant nachgewiesen. Die Geschwindigkeitskonstante $k(T, P)$ wurde unter Bedingungen pseudo-erster Ordnung bei Temperaturen zwischen 298 und 573 K im Druckbereich von 8 - 800 mbar mit Helium als Badgas ermittelt. Es wurde eine negative Temperatur- und positive Druckabhängigkeit von $k(T, P)$ beobachtet. Der Hochdruckgrenzwert $k_\infty(298 \text{ K})$ wurde zu $5,0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ abgeschätzt. Zudem wurde N_2O IR-spektroskopisch als Reaktionsprodukt nachgewiesen, woraus gefolgert wurde, dass die Reaktion $\text{NCN} + \text{NO} \rightarrow \text{CN} + \text{N}_2\text{O}$ eine Rolle spielt. Aus der beobachteten Druckabhängigkeit von $k(T, P)$ wurde jedoch gefolgert, dass die Bildung eines NCNNO-Adduktes unter den experimentellen Bedingungen dominiert. Weitere mechanistische Untersuchungen wurden in Ref. [157] nicht durchgeführt.

Huang *et al.* [158] führten Experimente zur Kinetik der NCN+NO-Reaktion im Bereich $254 \text{ K} < T < 353 \text{ K}$ und $50 \text{ mbar} < P < 800 \text{ mbar}$ mit He und N_2 als Badgase durch. NCN_3 wurde als photolytischer Vorläufer für NCN verwendet. LIF von NCN wurde bei identischen Bedingungen wie bei Baren und Hershberger [157] zum zeitaufgelösten Nachweis von NCN verwendet. Die experimentellen Ergebnisse für $k(T, P)$ aus Ref. [157] - die negative Temperatur- und positive Druckabhängigkeit von $k(T, P)$ - konnten bestä-

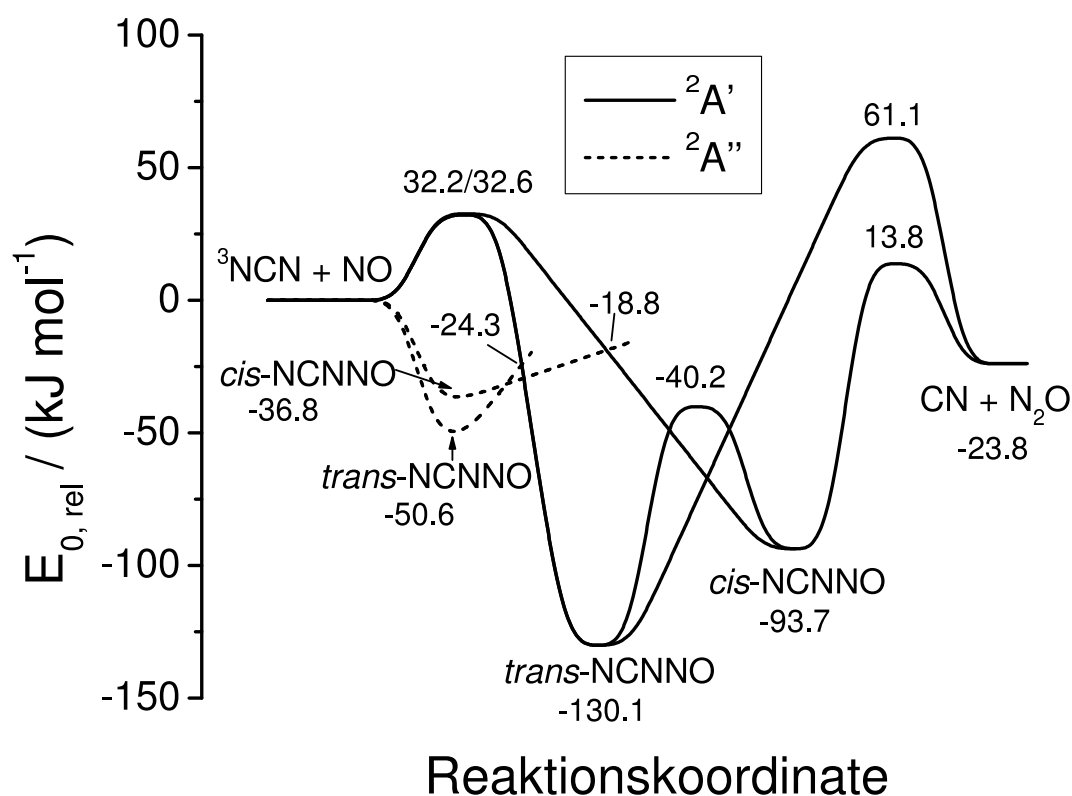


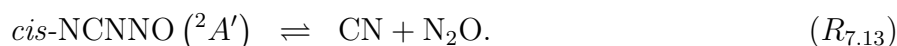
Abbildung 7.1: Potentialdiagramm für die Reaktion von NCN mit NO nach Huang *et al.* [158] berechnet mit der G2M(CC5)-Methode [168]. Der besseren Übersichtlichkeit halber sind lediglich die kinetisch relevanten Kanäle eingezeichnet.

tigt werden. Zusätzlich dazu wurden quantenchemische Rechnungen mit der G2M(CC5)-Methode [168] durchgeführt. Stationäre Punkte der Potentialhyperfläche sind in Abb. 7.1 gezeigt. Demnach sollte die Kinetik dieser Reaktion überwiegend durch die Bildung des NCNNO-Addukts charakterisiert sein, das entweder zurück zu den Reaktanden NCN + NO dissoziieren oder CN + N₂O als Reaktionsprodukte bilden kann. NCNNO besitzt C_s-Symmetrie und kann in *cis*- sowie *trans*-Form auftreten. Die beiden Isomere unterscheiden sich dadurch, dass die NO-Gruppe in Richtung des CN-Fragments zeigt (*cis*) bzw. von ihm weg gerichtet ist (*trans*). Durch gehinderte innere Rotation um die N-N-Bindung können sich die beiden Isomere ineinander umwandeln. Nach Huang *et al.* [158] kann die Reaktion von NCN mit NO über zwei unterschiedliche elektronische Zustände, ²A' und ²A'' (Symmetriegruppe C_s) ablaufen. Diese beiden Zustände unterscheiden sich dadurch, dass die Spindichte, welche mit der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons korreliert werden kann, innerhalb der (²A') bzw. senkrecht zur (²A'') Symmetrieebene lokalisiert ist. Die Addition auf der ²A''-Potentialfläche verläuft

7. Die Reaktion von NCN mit NO

ohne Barriere, während auf der ${}^2A'$ -Fläche eine Barriere von ca. 32 kJ mol^{-1} für die Bildung sowohl des *cis*- als auch des *trans*-Isomers existiert. Das NCNNO-(${}^2A''$)-Addukt ist mit einer Stabilisierungsenergie von 37 (*cis*) bzw. 51 kJ mol^{-1} (*trans*) gegenüber den Reaktanden energetisch deutlich ungünstiger als NCNNO (${}^2A'$), das eine Stabilisierungsenergie von 94 für das *cis*- und 130 kJ mol^{-1} für das *trans*-Isomer besitzt. Zwischen den ${}^2A'$ - und ${}^2A''$ -Flächen wurden von Huang *et al.* [158] zusätzlich Kreuzungspunkte für das NCNNO-Addukt gefunden.

Aus den Eigenschaften der Potentialhyperfläche (Abb. 7.1) leiteten Huang *et al.* [158] folgenden Mechanismus für die Reaktion von $\text{NCN} + \text{NO}$ ab (die Isomerisierung *cis*-NCNNO \rightleftharpoons *trans*-NCNNO wird der Übersichtlichkeit halber hier nicht explizit aufgeführt):



Auf diesem Mechanismus basierend führten die Autoren eine Mastergleichungsanalyse durch. Die spezifischen Geschwindigkeitskonstanten für die beteiligten Prozesse erhielten sie aus RRKM-Rechnungen für Reaktionen mit einer Barriere und aus VTST-Rechnungen für die barrierelose Assoziation von NCN und NO. Die benötigten Parameter von Reaktanden und Übergangszuständen wurden quantenchemisch berechnet. Für die Kreuzung der ${}^2A''$ - und ${}^2A'$ -Flächen ($R_{7.11}$ und $R_{7.12}$) wurde eine Übergangswahrscheinlichkeit von eins angenommen. Durch die Mastergleichungsanalyse konnte die experimentell gefundene negative Temperatur- und positive Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten $k(T, P)$ reproduziert werden. Aus den Rechnungen wurde der Hochdruckgrenzwert $k_\infty(298 \text{ K}) = (4,5 \pm 1,5) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ abgeleitet. Dieser liegt ungefähr eine Größenordnung über der Abschätzung von Baren und Hershberger [157] für dieselbe Temperatur.

Fast zeitgleich wurden zwei theoretische Studien veröffentlicht [159, 160], die sich mit dem Mechanismus der NCN+NO-Reaktion beschäftigen. Es wurden Potentialflächen mit der G2M(RCC,MP2)- [168] (Chen und Ho [159]) und der G2M(CC3)-Methode [168] (Wei *et al.* [160]) berechnet. Obwohl beide Rechnungen auf vergleichbarem Niveau wie in Huang *et al.* [158] durchgeführt wurden, unterscheiden sich die Eigenschaften dieser Potentialflächen wesentlich voneinander (siehe Tab. 7.1). Auffallend ist hierbei zunächst,

dass Chen und Ho sowie Wei *et al.* nicht zwischen den $^2A'$ - und $^2A''$ -Zuständen unterscheiden. Zusätzlich dazu fanden Wei *et al.* eine barrierelose Addition, Chen und Ho geben jedoch eine Barriere für den Additionsprozess von NCN mit NO von 12 (*cis*) bzw. 19 kJ mol⁻¹ (*trans*) an. Für die Stabilisierungsenergie der *cis*- und *trans*-Isomere ergeben sich mit 182 bzw. 208 kJ mol⁻¹ von Wei *et al.* drastische Unterschiede zu den von Huang *et al.* auf der $^2A'$ -Fläche berechneten Werten von 94 bzw. 130 kJ mol⁻¹. Die Stabilisierungsenergie, die Chen und Ho für NCNNO berechneten, stimmt deutlich besser mit dem vom Wert von Huang *et al.* überein. Auch für die Schwellenenergie der Reaktion *cis*-NCNNO → CN + N₂O stimmen die Werte von Huang *et al.* sowie Chen und Ho relativ gut überein, während der Wert von Wei *et al.* um über 80 kJ mol⁻¹ energetisch tiefer liegt! Aufgrund der großen Abweichungen in den berechneten Energien von Wei *et al.* zu den anderen beiden Arbeiten erscheint es wahrscheinlich, dass von Wei *et al.* ein technischer Fehler in den Berechnungen begangen wurde. Anhand der Veröffentlichung konnte dieser jedoch nicht identifiziert werden.

Tabelle 7.1: Energien stationärer Punkte auf der Potentialfläche der Reaktion von NCN mit NO bei 0 K relativ zu den Reaktanden NCN und NO nach Huang *et al.* [158], Wei *et al.* [160], sowie Chen und Ho [159].

Spezies	E _{0,rel} / (kJ mol ⁻¹)			
	Ref. [158]		Ref. [160]	Ref. [159]
	$^2A'$	$^2A''$		
NCN + NO	0	0	0	0
<i>trans</i> -NCNNO	-130,1	-50,6	-207,9	-115,7
<i>cis</i> -NCNNO	-93,7	-36,8	-181,5	-91,6
TS NCN + NO → <i>trans</i> -NCNNO	32,2	0	0	19,1
TS NCN + NO → <i>cis</i> -NCNNO	32,6	0	0	11,7
TS <i>trans</i> -NCNNO → <i>cis</i> -NCNNO	-40,2	-	-127,6	-3,6
TS <i>trans</i> -NCNNO → CN + N ₂ O	61,1	-	-	63,2
TS <i>cis</i> -NCNNO → CN + N ₂ O	13,8	-	-69,9	15,9
$^2A'' \rightarrow ^2A'$ (<i>trans</i> -NCNNO)	-24,3		-	-
$^2A'' \rightarrow ^2A'$ (<i>cis</i> -NCNNO)	-18,3		-	-

In der vorliegenden Arbeit wurden zunächst Experimente bei Drücken unterhalb 1 bar und Temperaturen von 250 bis 293 K durchgeführt. Die unter diesen Bedingungen erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten können direkt mit den Ergebnissen aus früheren Messungen von Baren und Hershberger [157] sowie Huang *et al.* [158] verglichen werden. Nachfolgend wurden Experimente im Druckbereich von 2 bis 49 bar und bei Temperaturen von 293 bis 485 K durchgeführt. Vor allem die Erhöhung des Druckes sollte eine genauere Bestimmung des Hochdruckgrenzwerts $k_{\infty}(T)$ ermöglichen als die bisher vorgenommene Abschätzung [157] bzw. Modellierung [158], die jeweils auf experimentellen Daten aus dem Niederdruck- bzw. Falloffbereich basieren.

Die experimentellen Ergebnisse für die Geschwindigkeitskonstante $k(T, P)$ wurden anschließend durch Mastergleichungsrechnungen analysiert, die auf einer Vereinfachung des von Huang *et al.* [158] verwendeten Mechanismus ($R_{7.9} - R_{7.13}$) beruhen. Zusätzlich wurde untersucht, ob durch die Kenntnis von experimentellen Werten für $k(T, P)$ über einen größeren Parameterbereich die oben diskutierten Diskrepanzen bezüglich der Eigenschaften der Potentialflächen aufgeklärt werden können. Schließlich wurde die Temperatur- und Druckabhängigkeit von $k(T, P)$ durch eine Troe-Parametrisierung [56] (siehe Kap. 4.2) in eine für Modellierungsanwendungen geeignetere Form gebracht.

7.2 Durchführung

7.2.1 Synthese von NCN_3

In der vorliegenden Arbeit kam Cyanazid (NCN_3) als photolytischer Vorläufer für NCN zum Einsatz. NCN_3 hat gegenüber dem in Vergangenheit ebenfalls verwendeten Vorläufersystem $\text{CH}_2\text{N}_2/(\text{CN})_2$ [157, 169] den Vorteil, dass als Nebenprodukt idealerweise nur N_2 entsteht. Zudem ist es für kinetische Untersuchungen, in denen NCN als Reaktand eingesetzt wird, prinzipiell vorteilhaft, wenn dieser aus einer schnellen (Photo)-Dissoziationsreaktion gebildet wird, da dann bei $t = 0$ seine Konzentration maximal ist. Dies ist nicht der Fall, wenn NCN erst durch eine bimolekulare Reaktion gebildet werden muss.

NCN_3 wurde bisher durch Reaktion von Natriumazid (NaN_3) mit Bromcyan (BrCN) in einem aprotischen Lösungsmittel [170, 171] oder durch heterogene Reaktion von sublimierendem BrCN an fein gepulvertem NaN_3 ohne Lösungsmittel hergestellt [172].

Problematisch bei der Verwendung von NCN_3 als NCN-Vorläufer ist die Tatsache, dass dieses Molekül in reiner Form als Flüssigkeit und Feststoff unter thermischer, me-

chanischer und elektrischer Einwirkung explosiv ist [173]. Um diese Komplikationen weitestgehend zu vermeiden, war es das Ziel, NCN_3 nicht in flüssiger oder fester Form zu gewinnen, sondern direkt gasförmiges NCN_3 aufzufangen und dieses ohne weitere Reinigung zur Herstellung der Gasmischungen zu verwenden.

Dazu wurde in der vorliegenden Arbeit die Synthese nach Milligan *et al.* [172] durchgeführt. Es wurde hierbei zunächst fein gepulvertes NaN_3 in eine 15 cm lange Vigreux-Kolonnen eingefüllt. Das NaN_3 wurde hierbei mit Glaswolle fixiert. Die untere Öffnung der Vigreux-Kolonnen wurde mit einem 50 ml-Rundkolben verbunden, die andere Öffnung wurde durch einen Übergang mit einem 2 l-Rundkolben verbunden, der mit einem Young-Hahn verschlossen und bereits evakuiert war. An diesem Kolben war ein weiterer Anschluss angebracht, um diesen mit der Mischapparatur zum Herstellen der Gasmischungen verbinden zu können. Um flüchtige Verunreinigungen (Luft, H_2O) weitestgehend zu entfernen, wurde das NaN_3 unter Vakuum mindestens 2 h entgast, bis der Druck noch ca. 1×10^{-2} mbar betrug. Anschließend wurde in den 50 ml-Rundkolben ca. 0,8 g BrCN gegeben und die Apparatur erneut evakuiert. Aufgrund seines Dampfdrucks wurde BrCN nach Erreichen eines Drucks von ca. 1×10^{-1} mbar mit flüssigem Stickstoff gekühlt und weiter evakuiert. Danach wurde die Kühlung entfernt und die Apparatur von der Vakuumlinie abgetrennt. Es wurde dann so lange gewartet, bis alles BrCN verschwunden war und sich das gelbliche NCN_3 auf der NaN_3 -Oberfläche gebildet hatte. Es erwies sich dabei als ausreichend, die Reaktion ca. 16 h durchzuführen. Im Anschluss daran wurde die Verbindung zum 2 l-Rundkolben geöffnet, worin NCN_3 in der Gasphase aufgefangen wurde.

In Abb. 7.2 ist ein Massenspektrum von NCN_3 gezeigt. Die intensivsten Banden lassen sich NCN_3 und seinen Fragmenten zuordnen. Geringe Mengen an nicht abreagiertem BrCN sind ebenfalls enthalten. Es zeigt sich jedoch eindeutig, dass NCN_3 in hoher Reinheit anfällt. Hierbei erwies es sich als außerordentlich wichtig, die Verbindung zwischen der Vigreux-Kolonnen und dem 2 l-Rundkolben während der Synthese zu trennen. In den ersten Synthesen wurde dies nicht erkannt, worauf signifikante Mengen an BrCN im Massenspektrum identifiziert wurden. Bei den kinetischen Experimenten in dieser Arbeit wirkte sich diese Verunreinigung jedoch nicht aus (siehe Diskussion in Kap. 7.2.3). Zur Verwendung von NCN_3 als thermischer NCN -Vorläufer in Stoßwellenexperimenten ist hingegen eine höheren Reinheit des NCN_3 erforderlich, was durch die oben beschriebene Vorgehensweise erreicht wurde [174].

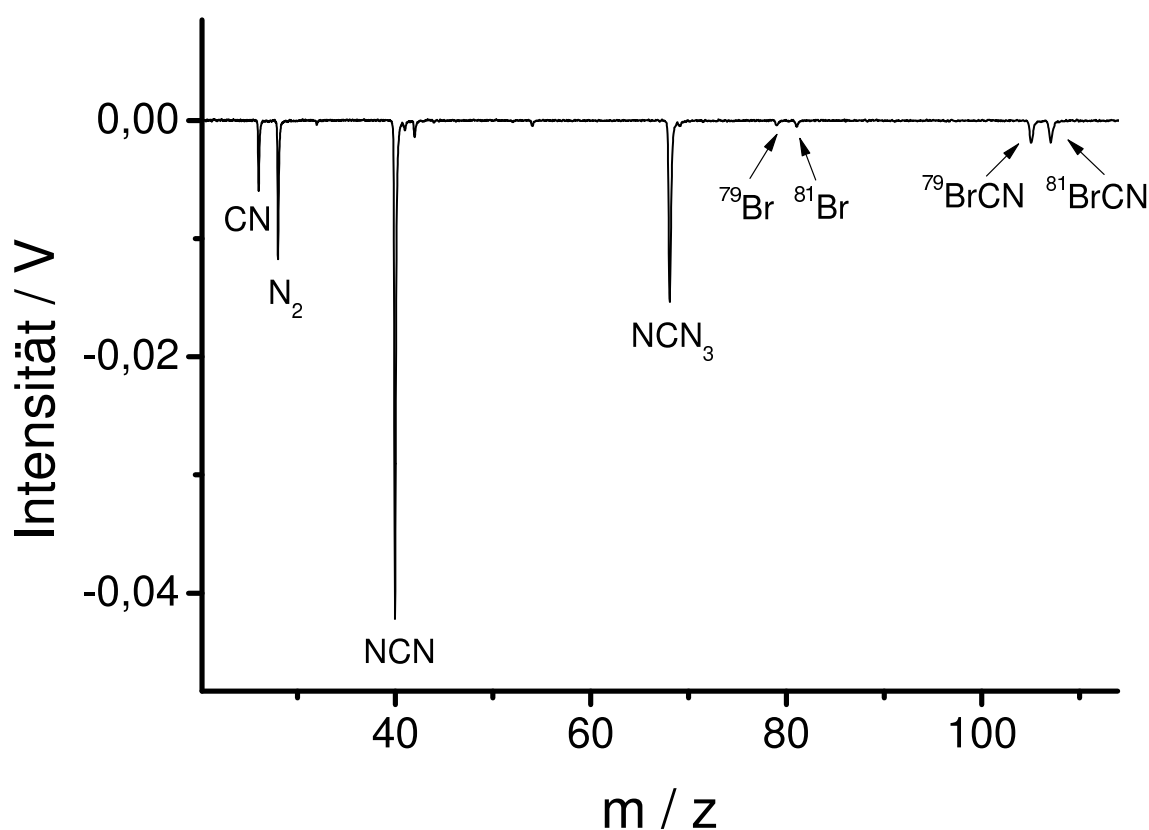


Abbildung 7.2: Time-of-flight Massenspektrum von NCN_3 , welches nach der Synthese in der Gasphase aufgefangen wurde.

7.2.2 Erzeugung und Nachweis von NCN

NCN wurde aus NCN_3 durch Laserphotolyse bei 193 oder 248 nm erzeugt. Bevor auf die Photochemie von NCN_3 eingegangen wird, ist es sinnvoll, zunächst die elektronischen Eigenschaften von NCN zu diskutieren. NCN besitzt einen Triplett-Grundzustand ($^3\Sigma_g^-$) [169], hat also biradikalischen Charakter. Durch Absorptionsexperimente wurde von Herzberg und Travis [169] eine starke Bande bei 329,0 nm gefunden, die dem elektronischen Übergang $A\ ^3\Pi_u \leftarrow X\ ^3\Sigma_g^-$ entspricht. Von Kroto [175] konnte zudem eine Absorptionsbande bei 332,7 nm dem Übergang $^1\Pi_u \leftarrow ^1\Delta_g$ zugeordnet werden.

Die erste LIF-Detektion von NCN geht auf Smith *et al.* zurück [176]. Im LIF-Anregungsspektrum wurde hierbei für den Übergang $^3\Pi_u \leftarrow ^3\Sigma_g^-$ eine Reihe von Banden beobachtet. Der Übergang bei 329,0 nm zeigte hierbei eine besonders hohe Intensität und geringe spektrale Breite. Dieser gehört zum Spin-Bahn-Triplett des 000 - 000 Übergangs. Die anderen beiden Banden dieses Triplets wurden bei 328,6 bzw. 329,5 nm detektiert und sind im Vergleich zur Bande bei 329,0 nm weniger intensiv und spektral breiter. Zur

Detektion von NCN durch LIF bietet sich folglich der Übergang bei 329,0 nm besonders an.

Nach UV-Photolyse von NCN_3 wurden $\text{NCN} + \text{N}_2$ sowie $\text{CN} + \text{N}_3$ detektiert [171, 177]. In Tab. 7.2 sind die spinerlaubten Photodissoziationsprodukte mit den korrespondierenden elektronischen Zuständen nach Ref. [171] gezeigt. Die Schwellenwellenlängen λ_{max} wurden Ref. [171] entnommen, wo sie aus den entsprechenden Dissoziations- und Bildungsenthalpien berechnet wurden. Die Quantenausbeuten für die einzelnen Kanäle sind nicht bekannt. Der Umstand, dass bei einer Photolysewellenlänge von 193 bzw. 248 nm neben $\text{NCN} + \text{N}_2$ auch $\text{CN} + \text{N}_3$ entstehen kann, hat auf die beobachteten LIF-Signale von NCN keine Auswirkungen (siehe Diskussion in Kap. 7.2.3).

Tabelle 7.2: Spinerlaubte Produkte der Photodissoziation von NCN_3 und die Schwellenwellenlängen λ_{max} nach Ref. [171].

Produkte	$E_{\text{Diss}} / \text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$
$\text{NCN} (X^3\Sigma) + \text{N}_2 (A^3\Sigma)$	52659	189,9
$\text{CN} (A^2\Pi) + \text{N}_3 (X^2\Pi)$	42863	233,3
$\text{CN} (X^2\Sigma) + \text{N}_3 (X^2\Pi)$	33613	297,5
$\text{NCN} (a^1\Delta) + \text{N}_2 (X^1\Sigma)$	14950	668,9

Will man NCN aus der Photolyse von NCN_3 erzeugen, so muss beachtet werden, dass die Bildung der Produkte in ihren elektronischen Grundzuständen, $\text{NCN} (^3\Sigma)$ und $\text{N}_2 (^1\Sigma)$, spinverboten ist. Es ist somit erforderlich, dass entweder NCN in einem elektronischen angeregten Singulett- oder N_2 in einem elektronisch angeregten Triplettzustand gebildet wird. Dies hat Konsequenzen auf die Detektion von NCN mit LIF, da die Fluoreszenz aus dem elektronischen Grundzustand ($X^3\Sigma$) angeregt wird. Wird durch Photolyse $\text{NCN} (a^1\Delta)$ gebildet, muss dieses erst in den $X^3\Sigma$ -Grundzustand relaxieren. Von Kroto [175] wurde $\text{NCN} (a^1\Delta)$ nach der Photolyse von NCN_3 beobachtet, welches sich dann in $\text{NCN} (X^3\Pi)$ umwandelte. Dies unterstützt obige Aussagen.

Auch bei der Bildung von $\text{NCN} (X^3\Sigma) + \text{N}_2 (A^3\Sigma)$ kann durch Folgereaktionen von elektronisch angeregtem N_2 elektronisch angeregtes NCN entstehen [177]. Da die Schwellenwellenlänge für diesen Prozess mit 189,9 nm [171] unter der minimal erreichbaren Wellenlänge von 193 nm liegt, ist es allerdings sehr wahrscheinlich, dass in der vorliegenden Arbeit NCN aus der Photolyse von NCN_3 im $a^1\Delta$ -Zustand entsteht.

7.2.3 Experimentelle Bedingungen

Die Kinetik der Reaktion von NCN mit NO wurde in einem Temperaturbereich von 254 bis 485 K bei Drücken von 30 mbar bis 50 bar mit Helium als Badgas untersucht. Im Parameterbereich $30 \text{ mbar} \leq P \leq 800 \text{ mbar}$ und $254 \text{ K} \leq T \leq 293 \text{ K}$ wurde die kühlbare Niederdruckzelle verwendet (Kap. 3.2.2), im Bereich $2 \text{ bar} \leq P \leq 50 \text{ bar}$ und $293 \text{ K} \leq T \leq 485 \text{ K}$ die heizbare Hochdruckzelle (Kap. 3.2.1). Die Untergrenze der Temperatur wurde dadurch festgelegt, dass unter 254 K kein NCN detektiert werden konnte. Vermutlich ist unter diesen Bedingungen der Dampfdruck des NCN-Vorläufers zu gering.

Als NCN-Vorläufer diente NCN_3 , das vor Herstellung der Gasmischungen synthetisiert wurde (siehe Kap. 7.2.1). NCN wurde aus NCN_3 durch Photolyse bei 193 oder 248 nm mit einem ArF- bzw. KrF-Excimerlaser gebildet. Die abgeleiteten Geschwindigkeitskonstanten zeigten sich unabhängig von der verwendeten Photolysewellenlänge. Da durch Photolyse bei 248 nm ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis erhalten wurde, wurde für die meisten Experimente diese Wellenlänge verwendet.

Resonante LIF bei 328,60 oder 329,01 nm diente zum zeitaufgelösten Nachweis von NCN. Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten waren unabhängig von der Anregungswellenlänge. Da der LIF-Übergang bei 329,01 nm intensiver ist, wurde dieser für die meisten Experimente verwendet. Die Fluoreszenz wurde durch das verdoppelte Licht eines Farbstofflasers (Lambda Physik, ScanMate 2E, Farbstoff DCM) angeregt, der von einem XeCl-Excimerlaser (Lambda Physik, Compex102) bei 308 nm optisch gepumpt wurde. Nach Passieren eines Bandpassfilters (Laser Components, LC-330BP10-25, $\lambda = 330 \pm 10 \text{ nm}$ FWHM) wurde das Fluoreszenzlicht mit einem Photomultiplier (Hamamatsu, R1166) detektiert. In Abb. 7.3 ist ein LIF-Anregungsspektrum von NCN zwischen 328,5 und 329,5 nm bei $T = 293 \text{ K}$ und $P = 32,5 \text{ bar}$ gezeigt.

Die Konzentrationen von NCN_3 und NO bei der Herstellung der Gasmischungen wurden so gewählt, dass NO gegenüber NCN in einem großen Überschuss vorlag, d.h. es wurde unter Bedingungen pseudo-erster Ordnung gearbeitet.

Der Einfluss störender Nebenreaktionen - Rekombinationsreaktionen von NCN sowie Reaktionen von NCN mit NCN_3 (bzw. BrCN, siehe Kap. 7.2.1) - wurde überprüft, indem Mischungen von NCN_3 in Helium ohne den Reaktionspartner NO photolysiert wurden. Außer bei den niedrigsten Drücken (siehe Diskussion in Kap. 7.3.2.2) zeigte sich kein signifikantes Abklingen des LIF-Signals über die kinetisch relevante Beobachtungsdauer im Vergleich zum Abklingen in Gegenwart von NO. Somit sind diese Prozesse nicht relevant.

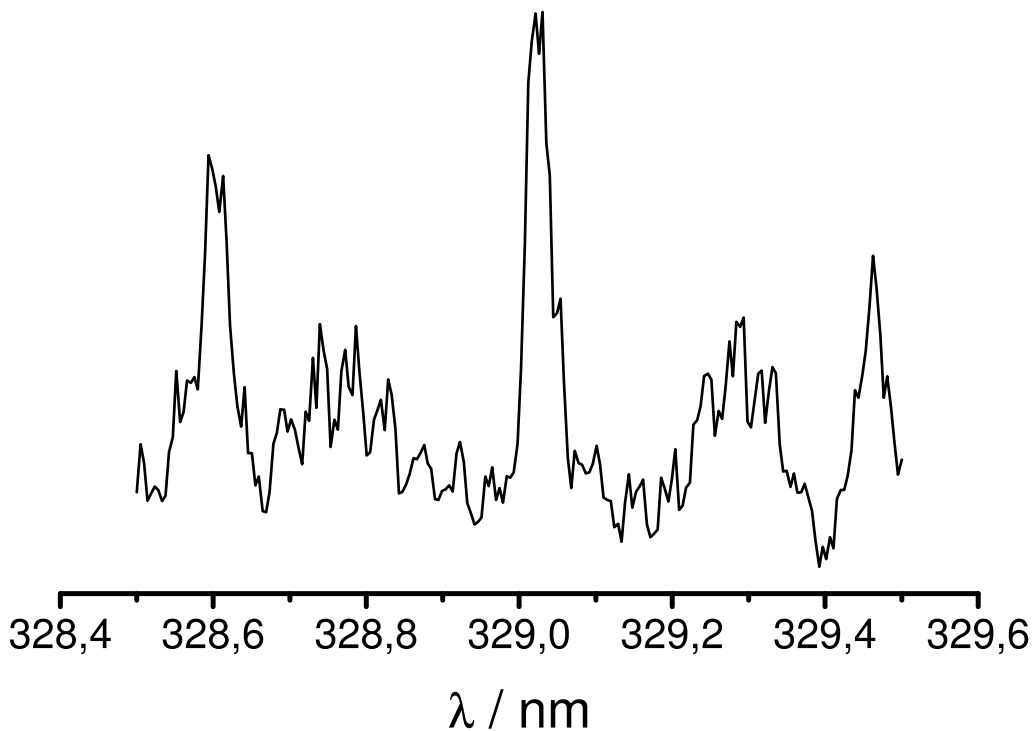


Abbildung 7.3: Resonantes LIF-Anregungsspektrum von NCN von 328,5 bis 329,5 nm bei $T = 293$ K und $P = 32,5$ bar. Die drei intensivsten Banden bei 328,6 nm, 329,0 nm und 329,5 nm gehören zum Spin-Bahn-Triplett des ${}^3\Pi_u \leftarrow {}^3\Sigma_g^-$ 000-000 Übergangs.

Die Reinheit von NO (Air Liquide, Reinheit 99,5 %) wurde durch UV/vis-Absorptionsspektroskopie überprüft. Da eine Verunreinigung hauptsächlich in Form von Stickstoffoxiden vorliegt und nach dem Absorptionsspektrum eine maximale Verunreinigung an NO_2 von ca. 1 % vorlag, konnte auf eine Aufreinigung von NO vor Herstellung der Mischungen verzichtet werden.

7.3 Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 7.4 und 7.5 sind typische gemessene Intensitäts-Zeit-Profile bei verschiedenen Bedingungen gezeigt. An die experimentell ermittelten Abklingkurven der LIF-Intensität von NCN wurde jeweils eine monoexponentielle Funktion,

$$I = I_0 \exp\left(-k_{\text{obs}}^{\text{pseudo}} t\right), \quad (7.1)$$

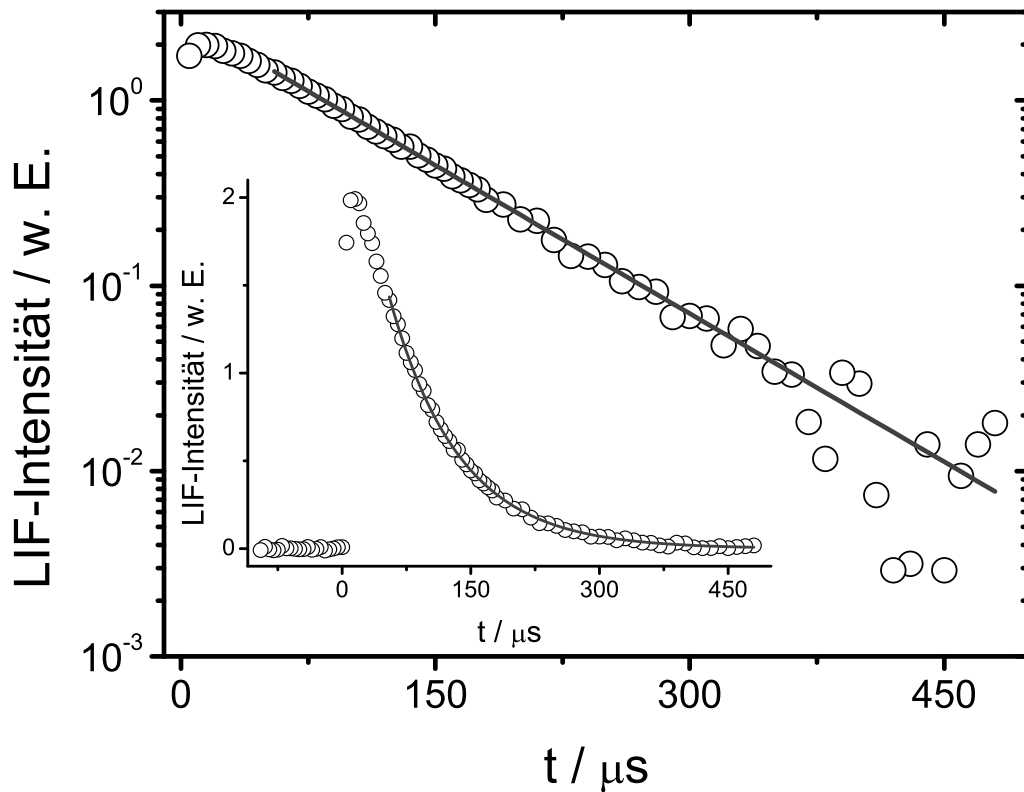


Abbildung 7.4: Gemessenes Intensitäts-Zeit-Profil der LIF von NCN bei $T = 280$ K und $P = 100$ mbar nach Anregung bei 329,01 nm. Die durchgezogene Linie entspricht der besten Anpassung nach Gl. 7.1.

mit der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung $k_{\text{obs}}^{\text{pseudo}}$ angepasst. Die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung für die NCN+NO-Reaktion wurde berechnet aus der Beziehung

$$k_{\text{obs}}(T, P) = \frac{k_{\text{obs}}^{\text{pseudo}}(T, P)}{[\text{NO}]} \quad (7.2)$$

Aus den Abb. 7.4 und 7.5 ist ersichtlich, dass das LIF-Signal von NCN zu frühen Reaktionszeiten nicht monoexponentiell abnimmt, wie eigentlich nach kinetischen Überlegungen zu erwarten ist. Eine mögliche Erklärung des anfänglichen Anstiegs des LIF-Signals liegt in der Photochemie von NCN_3 begründet. Nach Kap. 7.2.2 entsteht aus der Photodissoziation von NCN_3 elektronisch angeregtes NCN, das zuerst in den elektronischen Grundzustand relaxieren muss, von dem aus die Fluoreszenz angeregt wird. Da zu späteren Zeiten monoexponentielles Abklingverhalten vorliegt, wurde dieses Problem praktisch so gelöst, dass nur der monoexponentiell abklingende Teil des LIF-Signals mit Gl. 7.1 gefittet wurde. Würde der anfängliche Anstieg mit der Abreaktion mit NO interferieren, so wäre die abgeleitete Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung abhängig

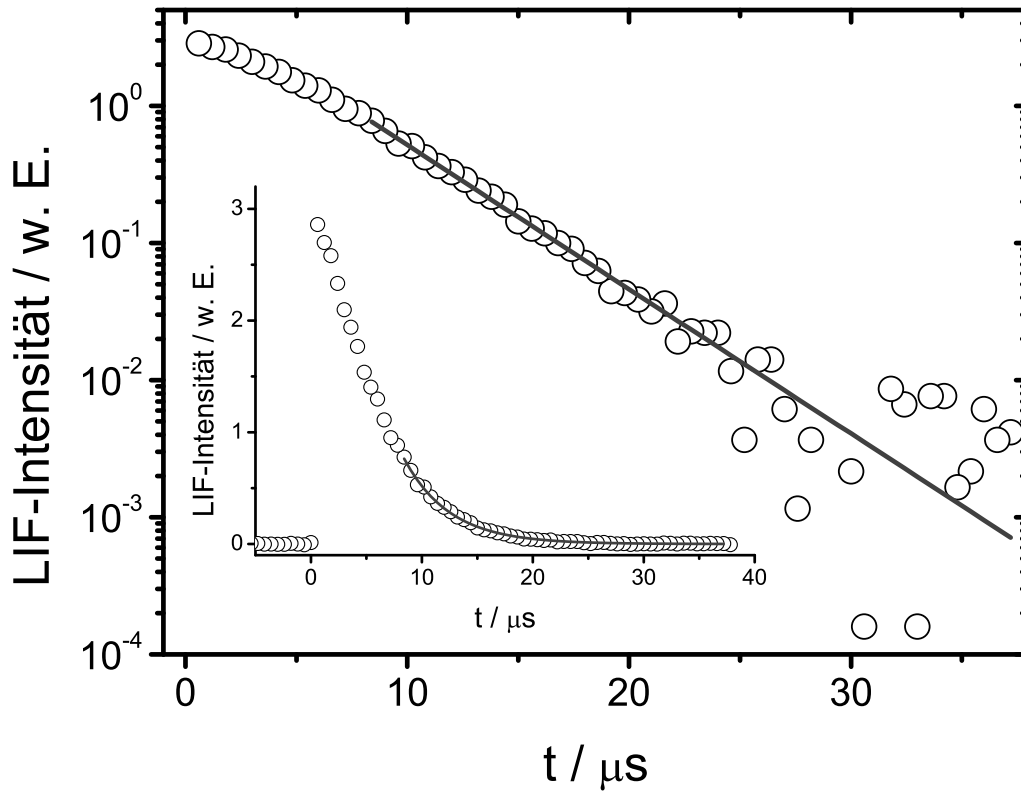


Abbildung 7.5: Gemessenes Intensitäts-Zeit-Profil der LIF von NCN bei $T = 362$ K und $P = 12,2$ bar nach Anregung bei $329,01$ nm. Die durchgezogene Linie entspricht der besten Anpassung nach Gl. 7.1.

von der NO-Konzentration. Dies war nicht der Fall, was die Vorgehensweise, den monoexponentiell abklingenden Teil des Signals anzupassen, rechtfertigt. Überraschenderweise wurde in Ref. [158] von diesem Effekt nicht berichtet, obwohl derselbe Vorläufer für NCN verwendet wurde und somit dieser Effekt dort auch aufgetreten sein sollte.

Eine Beeinflussung der Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{obs}}(T, P)$ durch Reaktionen von elektronisch angeregtem NCN kann ebenfalls ausgeschlossen werden: Würde elektronisch angeregtes NCN abreagieren, so hätte dies nur einen Einfluss auf die LIF-Intensität zu frühen Zeiten. Dieser Bereich wurde jedoch nicht zur Anpassung mit Gl. 7.1 verwendet.

In Abb. 7.6 sind die experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{obs}}(T, P)$ als Funktion des Drucks für verschiedene Temperaturen aufgetragen. Die detaillierten experimentellen Bedingungen finden sich in Tab. 9.5 im Anhang. Es wurden in der Auftragung in Abb. 7.6 Experimente gemittelt, die unter näherungsweise identischen Bedingungen (Temperatur und Druck) durchgeführt wurden. Bei den Experimenten unterhalb 1 bar wurde zudem die Konzentration von NO bei sonst identischen Bedin-

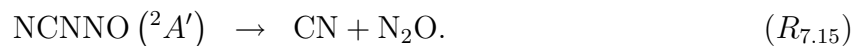
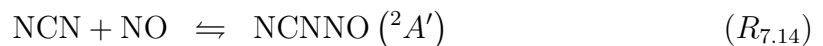
gungen variiert. Dabei zeigte sich keine Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung $k_{\text{obs}}(T, P)$ von der NO-Konzentration, d.h. es liegt eine lineare Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung $k_{\text{obs}}^{\text{pseudo}}(T, P)$ von der NO-Konzentration vor. Zudem ergab sich keine systematische Abhängigkeit von $k_{\text{obs}}(T, P)$ von der Fluenz des Photolyselasers. Dies legt nahe, dass der monoexponentiell abklingende Teil des LIF-Signals von NCN nicht durch Nebenreaktionen beeinflusst wird.

Für $k_{\text{obs}}(T, P)$ ergibt sich eine negative Temperatur- und positive Druckabhängigkeit, was qualitativ mit den Ergebnissen von Baren und Hershberger [157] sowie Huang *et al.* [158] übereinstimmt. Auffallend an den Falloff-Kurven in Abb. 7.6 sind zwei Dinge: Zu tiefen Drücken hin deutet sich bei $k_{\text{obs}}(293 \text{ K}, P)$ ein Knick an. Dies könnte bedeuten, dass $k_{\text{obs}}(T, P)$ in den druckunabhängigen Niederdruckbereich (vgl. Abb. 7.8) läuft. Zum anderen deuten die Experimente bei hohen Drücken auf einen nur schwach temperaturabhängigen Hochdruckgrenzwert von k_{obs} hin, der im Bereich von ca. $1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ liegt. Dies steht im Widerspruch zu der Analyse von Huang *et al.* [158], nach der dieser Wert um einen Faktor von 3 - 6 höher sein sollte.

7.3.1 Kinetische Modellierung

In diesem Abschnitt wird zunächst der der kinetischen Modellierung zugrundeliegende Mechanismus diskutiert. Anschließend werden die in der Mastergleichungsanalyse verwendeten Parameter erläutert.

Die kinetische Analyse in der vorliegenden Arbeit basiert auf dem Mechanismus



Dieser stellt eine Vereinfachung gegenüber dem Mechanismus von Huang *et al.* [158] ($R_{7.9}$ - $R_{7.13}$) dar. Die Bildung von NCNNO auf der $^2A''$ -Fläche und der anschließende Übergang von der $^2A''$ - auf die $^2A'$ -Fläche wird hierbei zu einem (schnellen) Schritt zusammengefasst. Es wird also angenommen, dass NCNNO ($^2A'$) direkt und ohne Energiebarriere aus den Reaktanden NCN und NO entsteht. Diese Vereinfachung wird in Kap. 7.3.3 auch in Bezug auf den Mechanismus von Huang *et al.* [158] weitergehend diskutiert.

Die Modellierung erfolgte mit dem in Kap. 4.1.1.2 erläuterten Mastergleichungsformalismus für eine komplexbildende bimolekulare Reaktion. Die thermische Lebensdauer des NCNNO-Komplexes ist unter den experimentellen Bedingungen groß gegenüber der experimentellen Zeitskala, weshalb die entsprechende Mastergleichung (Gl. 4.19) stationär

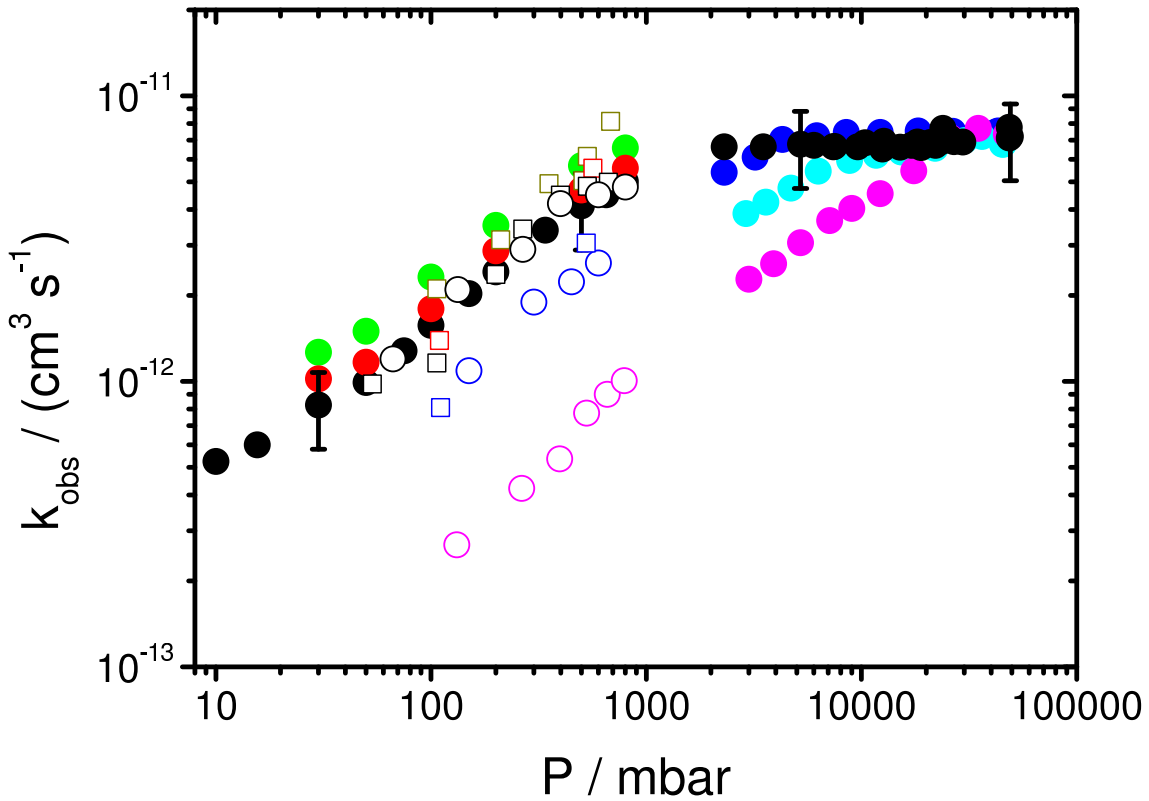


Abbildung 7.6: Experimentelle Ergebnisse für $k_{\text{obs}}(T, P)$. Gefüllte Kreise: diese Arbeit (grün: 263 K, rot: 280 K, schwarz: 293 K, blau: 362 K, cyan: 420 K, magenta: 485 K). Die Fehlerbalken repräsentieren einen Fehler von abgeschätzten 30 %. Offene Kreise: Baren und Hershberger [157] (schwarz: 298 K, blau: 373 K, magenta: 473 K). Offene Rechtecke: Huang *et al.* [158] (dunkelgelb: 254 K, rot: 278 K, schwarz: 298 K, blau: 353 K).

und unter Verwendung einer unteren absorbierenden Barriere [11] gelöst werden konnte. Die absorbierende Barriere wurde bei einer Energie von 36 kJ mol^{-1} oberhalb der Nullpunktsenergie von *trans*-NCNNO gelegt. Die Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{obs}}(T, P)$ für die Reaktion von NCN mit NO, welche direkt mit der experimentell beobachteten Geschwindigkeitskonstanten verglichen werden kann, wurde nach Gl. 4.26 berechnet.

Zur Berechnung der Stoßfrequenz ω zwischen NCNNO und He wurden folgende Lennard-Jones-Parameter verwendet: $\epsilon(\text{He}) / k_{\text{B}} = 10,2 \text{ K}$; $\sigma(\text{He}) = 2,58 \text{ \AA}$ (Ref. [24]) und $\epsilon(\text{NCNNO}) / k_{\text{B}} = 201 \text{ K}$; $\sigma(\text{He}) = 4,04 \text{ \AA}$ (Ref. [158]). Die Übergangswahrscheinlichkeiten $P(E, E')$ wurden mit einem Stepladder-Modell berechnet (siehe Kap. 4.1.2). Um die experimentellen Ergebnisse reproduzieren zu können, musste $\Delta E_{\text{SL}} = 500 \text{ cm}^{-1}$ gewählt werden. Dies entspricht einer im Mittel pro Abwärtsstoß übertragenen Energie $\langle \Delta E \rangle_{\text{d}}$ von 500 cm^{-1} .

Nach der statistischen Theorie ist die spezifische Geschwindigkeitskonstante $k(E, J)$ gegeben durch (vgl. Kap. 4.1.3):

$$k(E, J) = L \frac{W(E, J)}{h\rho(E, J)}. \quad (7.3)$$

Die Summe der Zustände $W_{7.14}(E, J)$ für die barrierelose Addition von NCN und NO wurde mit s-SACM berechnet. Der Hochdruckgrenzwert der Geschwindigkeitskonstanten für die Additionsreaktion $k_{7.14,\infty}(T)$ wurde mit der kanonischen s-SACM-Variante berechnet. Das Verhältnis α/β des Looseness-Parameters α und des Morse-Parameters β wurde angepasst, um die experimentellen Ergebnisse für $k_{\text{obs}}(T, P)$ bei hohen Drücken reproduzieren zu können. Die beste Übereinstimmung ergab sich hierbei für $\alpha/\beta = 0,39$. Zur Berechnung von $k_{7.14,\infty}(T)$ wurden darüber hinaus Entartungsfaktoren für den elektronischen Grundzustand von 3 für NCN und 2 für den Übergangszustand berücksichtigt. Für NO wurde für die elektronische Zustandssumme $q_{\text{el}}(T) = 2 + 2 \exp(-173 \text{ K}/T)$ zur Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung verwendet [178].

Da es sich bei der Bildung von $\text{CN} + \text{N}_2\text{O}$ aus NCNNO um einen starren Übergangszustand handelt, wurde $W_{7.15}(E, J)$ mit der RRKM-Theorie berechnet.

Die Abhängigkeit der spezifischen Geschwindigkeitskonstanten von der Drehimpulsquantenzahl J wurde vernachlässigt und stattdessen $k(E, \langle J \rangle)$ für einen Wert $\langle J \rangle$ berechnet, welcher der mittleren Rotationsenergie von NCNNO bei gegebener Temperatur entspricht (vgl. Kap. 4.1.3). Die Werte der Drehimpulsquantenzahl bewegten sich hierbei von $\langle J \rangle(250 \text{ K}) = 43$ bis $\langle J \rangle(485 \text{ K}) = 60$. Da der Einfluss der Drehimpulserhaltung für Reaktionen über starre Übergangszustände geringer ist, wurde bei der Berechnung von $W_{7.15}(E, \langle J \rangle)$ temperaturunabhängig $\langle J \rangle = \langle J \rangle(293 \text{ K}) = 47$ verwendet. Im weiteren Verlauf dieses Kapitels wird der besseren Übersichtlichkeit halber die Drehimpulsabhängigkeit nicht explizit angegeben.

NCNNO (${}^2A'$) kann in *cis*- sowie *trans*-Form existieren, weshalb bei der Modellierung beide Isomere berücksichtigt werden müssen. Die beiden Isomere können sich durch eine gehinderte innere Rotation ineinander umwandeln. Die energetische Barriere dafür liegt mit ca. 90 kJ mol^{-1} relativ zum *trans*-Isomer deutlich unterhalb sowohl der Energie der Reaktanden als auch der Schwellenenergie für $R_{7.15}$ (vgl. Abb. 7.1). Ein Vergleich der $W(E)$ -Kurven für die Isomerisierung, $R_{-7.14}$ und $R_{7.15}$ zeigt, dass die Isomerisierung unter den Bedingungen der vorliegenden Arbeit schnell gegenüber $R_{-7.14}$ und $R_{7.15}$ ist. Als Konsequenz laufen die Prozesse $R_{-7.14}$ und $R_{7.15}$ aus einer Mischung von *cis*- und *trans*-NCNNO ab, die sich untereinander im Gleichgewicht befinden. Dies muss in

den spezifischen Geschwindigkeitskonstanten $k_{-7.14}(E)$ und $k_{7.15}(E)$ berücksichtigt werden. Eine Diskussion darüber findet sich in Ref. [47]. Aus dem Prinzip des detaillierten Gleichgewichts für die beiden Isomere folgt, dass die spezifischen Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen $R_{-7.14}$ und $R_{7.15}$ durch den Ausdruck

$$k_i(E) = \frac{W_i^{cis}(E) + W_i^{trans}(E)}{h [\rho^{cis}(E) + \rho^{trans}(E)]} \quad (7.4)$$

gegeben sind.

Will man in der Modellierung nicht beide Isomere von NCNNO explizit berücksichtigen, so kann die Summe im Nenner von Gl. 7.4 in akzeptabler Näherung durch $\rho^{cis}(E) + \rho^{trans}(E) \approx 2\rho^{trans}(E)$ approximiert werden.

Die Addition der Zustandsdichten für die beiden Isomere muss nicht durchgeführt werden, wenn die Torsionsschwingung in NCNNO, die die beiden Isomere ineinander überführt, als gehinderte innere Rotation behandelt wird. In diesem Fall lässt sich der Nenner in Gl. 7.4 durch $\rho^{cis}(E) + \rho^{trans}(E) = \rho_{\text{HIR}}(E)$ ausdrücken. Als Referenzenergie wird hierbei die um die Energie der Nullpunktsschwingung korrigierte Energie der stabileren *trans*-Form benutzt. Diese Methode stellt die beste Möglichkeit dar, beide Isomere in der Modellierung zu berücksichtigen und wurde deshalb in dieser Arbeit verwendet. Sie ist gültig, weil die Isomerisierung im Vergleich zu den Reaktionen $R_{-7.14}$ und $R_{7.15}$ schnell ist. Die Berechnung der Energieeigenwerte erfolgte mit der in Kap. 5.3 vorgestellten Methode. Das hierzu benötigte eindimensionale Rotationspotential wurde auf B3LYP/6-31G(d)-Niveau berechnet, das reduzierte Trägheitsmoment I_{red} wurde basierend auf der Gleichgewichtsgeometrie des *trans*-Isomers berechnet. Die gehinderte innere Rotation wurde in der Zustandsdichte von NCNNO durch die Näherung $Q_{\text{int}} = Q_{\text{korr}}$ (siehe Kap. 5.4) berücksichtigt, d.h. es wurde die harmonische Normalmode, die der gehinderten inneren Rotation entspricht, bei der Berechnung von $\rho(E)$ weggelassen und stattdessen die Eigenwerte des gehinderten inneren Rotators mit Hilfe des Stein-Rabinovitch-Algorithmus [41] in $\rho(E)$ gefaltet. Aufgrund der Tatsache, dass es nur eine gehinderte Rotation in NCNNO gibt, die zudem gut von den übrigen Freiheitsgraden entkoppelt ist, konnte hier auf die Anwendung der Näherung $Q_{\text{int}} = Q_{\text{korr}}^*$ verzichtet werden (siehe Diskussion in Kap. 5.4 und 5.5).

Das Verwenden der Summe $W_i^{cis}(E) + W_i^{trans}(E)$ in Gl. 7.4 kann zu Problemen führen, da man hierbei davon ausgeht, dass für die Reaktion der beiden Isomere jeweils separierte, d.h. durch eine genügend große Barriere voneinander getrennte Übergangszustände vorliegen. Für $R_{7.15}$ ist dies sicherlich der Fall (vgl. Abb. 7.1). Aufgrund der viel größeren Barriere

re für das *trans*-Isomer kann hier in sehr guter Näherung $W_{7.15}^{cis}(E) + W_{7.15}^{trans}(E) \approx W_{7.15}^{cis}(E)$ gesetzt werden. Bei der Rückreaktion $R_{-7.14}$ ist die Situation schwieriger: Es existieren hier zweifelsohne verschiedene Reaktionswege für die beiden Isomere. Durch die Lockerheit des Übergangszustands für $R_{-7.14}$ ist es jedoch naheliegend, dass die beiden Übergangszustände für die *cis*- und *trans*-Isomere durch eine lockere Fragmentrotation verknüpft sind. Diese Rotationsmode ist bei der Berechnung der Summe der Zustände sowohl des *cis*- als auch *trans*-Isomers enthalten und es folgt, dass man automatisch die Summe der Zustände $W_{7.14}(E)$ für beide Isomere erhält, obwohl nur die Dissoziation eines Isomers, hier *trans*-NCNNO, explizit betrachtet wird.

Zusammenfassend wurden in der Mastergleichungsanalyse für die spezifischen Geschwindigkeitskonstanten $k_{-7.14}(E)$ und $k_{7.15}(E)$ die Ausdrücke

$$k_{-7.14}(E) = \frac{W_{7.14}^{trans}(E)}{h\rho_{\text{HIR}}(E)} \quad (7.5)$$

$$k_{7.15}(E) = \frac{W_{7.15}^{cis}(E)}{h\rho_{\text{HIR}}(E)} \quad (7.6)$$

verwendet. Die zur Berechnung von $\rho(E)$ sowie $W(E)$ benötigten Parameter (harmonische Schwingungsfrequenzen, Trägheitsmomente) von NCN, NO, NCNNO, sowie vom Übergangszustand für die Reaktion $R_{7.15}$ wurden Ref. [158] entnommen (siehe Tab. 9.6 im Anhang).

7.3.2 Diskussion

In Abb. 7.7 werden die experimentellen Ergebnisse mit den Ergebnissen der Mastergleichungsanalyse für die Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{obs}}(T, P)$ verglichen. Die in der Rechnung verwendeten Parameter sind in Tab. 9.7 im Anhang zusammengefasst. Innerhalb des abgeschätzten experimentellen Fehlers von 30 % (siehe Kap. 3.3) ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Modell.

Bevor detaillierter auf die Eigenschaften der Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{obs}}(T, P)$ eingegangen wird, sollen zunächst einige grundsätzliche Überlegungen zur Mastergleichungsanalyse für eine komplexbildende bimolekulare Reaktion angestellt werden. In Abb. 7.8 ist eine Falloffkurve für eine solche Reaktion schematisch als Funktion der Badgaskonzentration abgebildet (aufgrund der Proportionalität zwischen Druck und Konzentration sieht die Druckabhängigkeit bei gegebener Temperatur identisch aus!). Die Falloffkurve kann unterteilt werden in einen druckunabhängigen Niederdruckbereich mit der Geschwindigkeitskonstanten $k_0 = k_0(T)$, einen druckabhängigen Bereich mit $k_P = k_P(T)$,

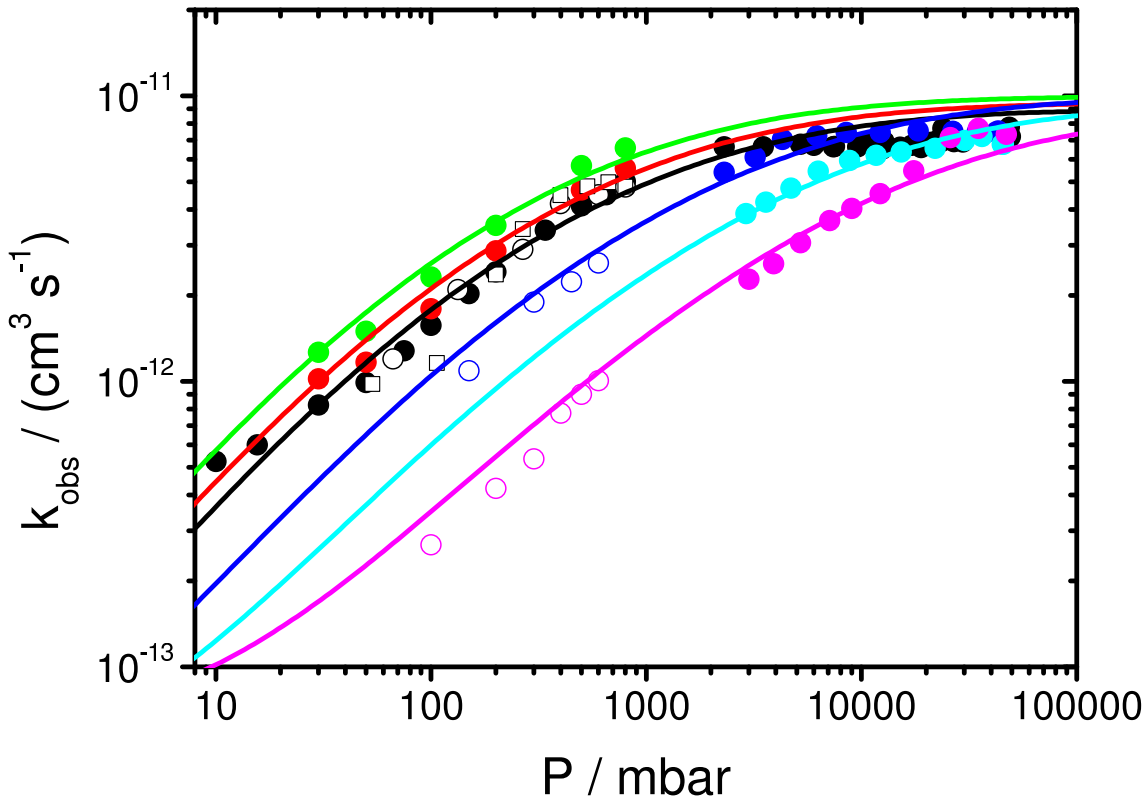


Abbildung 7.7: Vergleich der experimentellen Ergebnisse für $k_{\text{obs}}(T, P)$ mit denen aus der Mastergleichungsanalyse. Gefüllte Kreise und Linien: Experimente bzw. Modellierung, diese Arbeit (grün: 263 K, rot: 280 K, schwarz: 293 K, blau: 362 K, cyan: 420 K, magenta: 485 K); offene Kreise: Baren und Hershberger [157] (schwarz: 298 K, blau: 373 K, magenta: 473 K); offene Rechtecke: Huang *et al.* [158] (schwarz: 298 K). Für Erläuterungen siehe Text.

sowie einen druckunabhängigen Hochdruckbereich mit $k_{\infty} = k_{\infty}(T)$. Die Falloffkurve setzt sich additiv aus der Geschwindigkeitskonstanten für die Assoziationsreaktion $k_{\text{ass}} = k_{\text{ass}}(T, P)$ sowie aus der Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{diss}} = k_{\text{diss}}(T, P)$ zusammen (vgl. Abb. 7.8). k_{ass} entspricht im Fall der Reaktion von NCN mit NO der Geschwindigkeitskonstanten für die Bildung des NCNNO-Komplexes, k_{diss} derjenigen für die formal direkte Reaktion $\text{NCN} + \text{NO} \rightarrow \text{CN} + \text{N}_2\text{O}$. Die unterschiedliche Druckabhängigkeit von k_{diss} und k_{ass} lässt sich dabei verhältnismäßig leicht erklären: Im Grenzfall $P \rightarrow 0$ können energetisch angeregte NCNNO-Komplexe, die aus der Reaktion von $\text{NCN} + \text{NO}$ entstehen, nicht durch Stöße stabilisiert werden, weshalb hier $k_{\text{ass}} \rightarrow 0$ geht. Diese angeregten Komplexe können entweder zurück zu den Reaktanden zerfallen oder die Produkte $\text{CN} + \text{N}_2\text{O}$ bilden. Da in diesem Bereich $\text{NCN} + \text{NO}$ nur durch Bildung von $\text{CN} + \text{N}_2\text{O}$ ver-

7. Die Reaktion von NCN mit NO

braucht werden, gilt folglich $k_{\text{diss}} = k_0$. Für steigenden Druck gewinnt die Stabilisierung von NCNNO gegenüber der Produktbildung an Bedeutung, da die Stabilisierung durch Stöße mit steigendem Druck schneller erfolgt. Als Folge davon steigt k_{ass} an, während k_{diss} abnimmt. In diesem Bereich ist die Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{obs}}(T, P)$ druckabhängig. Im Grenzfall $P \rightarrow \infty$ werden alle anfänglich gebildeten NCNNO-Komplexe durch Stöße stabilisiert, weshalb k_{ass} hier seinen Maximalwert $k_{\text{ass}} = k_{\infty}$ annimmt und $k_{\text{diss}} \rightarrow 0$ geht.

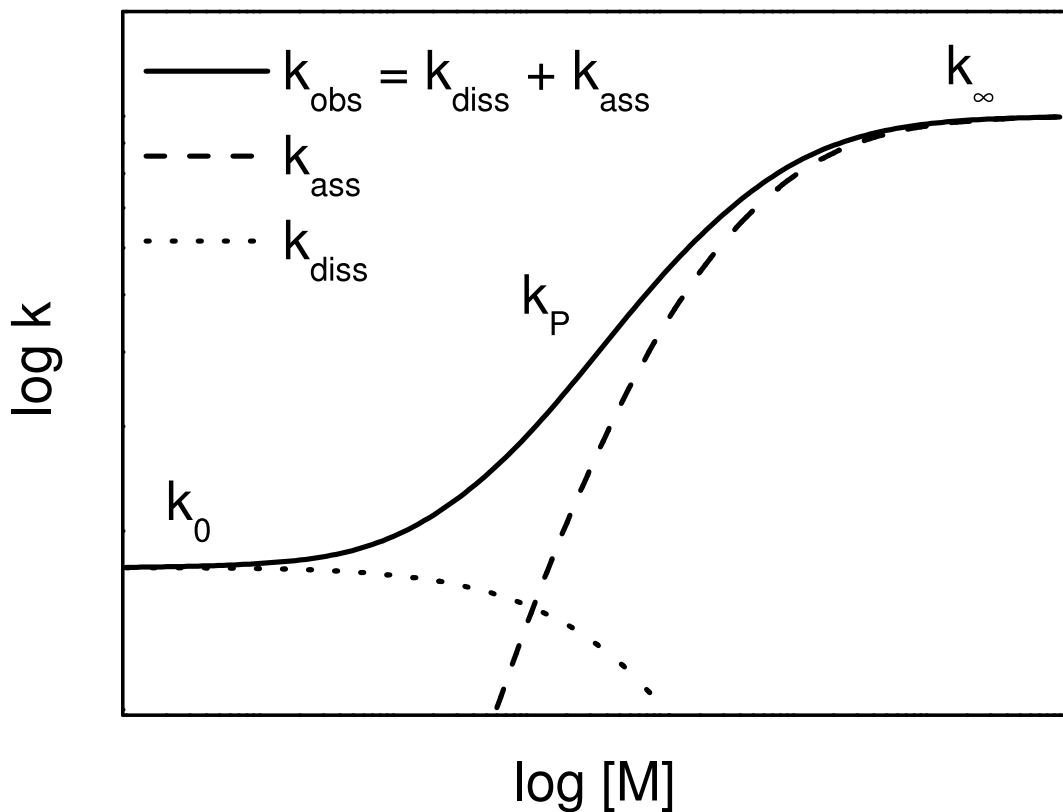


Abbildung 7.8: Schematische Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten für komplexbildende bimolekulare Reaktionen von der Badgaskonzentration. Siehe Text für weitere Erläuterungen.

Ziel einer Mastergleichungsanalyse für eine komplexbildende bimolekulare Reaktion ist u.a. die richtige Beschreibung der absoluten Werte und Temperaturabhängigkeiten des Niederdruckgrenzwerts $k_0(T)$, des druckabhängigen Bereichs $k_P(T)$, sowie des Hochdruckgrenzwerts $k_{\infty}(T)$. Diese Bereiche werden von unterschiedlichen Regimes der Potentialhyperfläche des reaktiven Systems sowie zusätzlich vom Stoßprozess zwischen Komplex und Badgas kontrolliert. Diese Zusammenhänge werden im Folgenden dargestellt.

Im Hochdruckbereich gilt

$$k_{\infty}(T) \propto \int_{E_0}^{\infty} W(E) \exp\left(-\frac{E - E_0}{k_B T}\right) dE. \quad (7.7)$$

Die Geschwindigkeitskonstante im Hochdruckgrenzfall $k_{\infty}(T)$ hängt ganz wesentlich von den Eigenschaften des Übergangszustands für die Assoziationsreaktion ab, also ob ein Typ-1- oder Typ-2-Potential (vgl. Abb. 4.3) vorliegt und ob der Einfangprozess durch kurz- oder langreichweitige Wechselwirkungen bestimmt wird. Erstere führen meist zu einer positiven, letztere zu einer negativen Temperaturabhängigkeit von $k_{\infty}(T)$. Des Weiteren resultieren Assoziationsreaktionen auf einem Typ-1-Potential aufgrund der Energieschwelle meist in kleineren absoluten Werten von $k_{\infty}(T)$ als entsprechende Prozesse auf einem Typ-2-Potential. Nach Gl. 4.26 in Kap. 4.1.1.2 ist die Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{obs}}(T, P)$ einer komplexbildenden bimolekularen Reaktion proportional zum Hochdruckgrenzwert $k_{\infty}(T)$. In der doppelt-logarithmischen Auftragung der Falloffkurve führt eine Veränderung des Werts für $k_{\infty}(T)$ somit zu einer vertikalen Verschiebung von $k_{\text{obs}}(T, P)$.

Die Geschwindigkeitskonstante im Niederdruckgrenzfall $k_0(T)$ ist durch die relativen Eigenschaften der Übergangszustände für den Eingangs- sowie Ausgangskanal über die betreffenden Summen der Zustände charakterisiert (siehe Gl. 7.10 - 7.12). Ist der absolute Wert und die Temperaturabhängigkeit des Hochdruckgrenzwerts $k_{\infty}(T)$ bekannt, so lassen sich daraus Eigenschaften des Übergangszustands des Eingangskanals ableiten. Es lässt sich somit bei Kenntnis von $k_0(T)$ auf die Eigenschaften des Übergangszustands im Ausgangskanal schließen.

Ist für alle kinetisch relevanten Energien die Summe der Zustände im Eingangskanal viel größer als diejenige im Ausgangskanal, verhält sich eine komplexbildende bimolekulare Reaktion im Grenzfall niedrigen Druckes wie eine einfache Assoziationsreaktion. Im anderen Grenzfall hat man es mit einer formal direkten bimolekularen Reaktion zu tun, da Nieder- und Hochdruckgrenzwert von $k_{\text{obs}}(T, P)$ identisch sind und somit $k_{\text{obs}}(T, P)$ keine Druckabhängigkeit zeigt.

Im druckabhängigen Bereich $k_P(T)$ konkurrieren reaktive und Stoßprozesse. Aus Abb. 7.8 ist ersichtlich, dass die Druckabhängigkeit von $k_P(T)$ im Wesentlichen durch die Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten für die Assoziationsreaktion k_{ass} zustande kommt. Diese ist für hinreichend kleine Drücke proportional zum Druck. Auf die Assoziationsreaktion bezogen befindet man sich dann im Niederdruckbereich mit der Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{ass},0}$. Im Grenzfall starker Stöße gilt für $k_{\text{ass},0}(T)$ näherungs-

weise der Zusammenhang [58, 59]

$$k_{\text{ass},0}(T) \approx \frac{[M]\beta Z_{\text{LJ}}k_{\text{B}}TK_c(T)}{Q_{\text{int}}(T)}\rho(E_0)\exp\left(-\frac{E_0}{k_{\text{B}}T}\right). \quad (7.8)$$

mit der Stoßeffizienz β , der Lennard-Jones-Stoßhäufigkeit Z_{LJ} , der Gleichgewichtskonstanten für die Assoziationsreaktion $K_c(T)$ sowie der Zustandssumme für die inneren Freiheitsgrade des Komplexes $Q_{\text{int}}(T)$. Entscheidend hierbei ist, dass $k_{\text{ass},0}(T)$ proportional zur Zustandsdichte $\rho(E)$ des Komplexes im Bereich der Schwellenenergie E_0 ist. $k_{\text{ass},0}(T)$ ist also mit den Eigenschaften der Potentialfläche im Bereich des Komplexes korreliert. Unter anderem spielt hierbei auch die Potentialtopftiefe eine Rolle: Da $\rho(E)$ mit steigender Energie zunimmt, führt eine Absenkung des Potentialtopfs zu einer größeren Zustandsdichte im Bereich der Schwellenenergie und damit zu einem größeren Wert für $k_{\text{ass},0}(T)$. Durch eine Erhöhung von $\rho(E)$ nimmt der Wert der spezifischen Geschwindigkeitskonstante $k(E)$ für die Rückreaktion des Komplexes zu den Reaktanden ab. Somit sind reaktive Prozesse schon bei geringeren Drücken langsamer als Stoßprozesse, was ein früheres Erreichen des Hochdruckgrenzwerts $k_{\infty}(T)$ zur Folge hat.

Die Stoßeffizienz ist in der Mastergleichungsanalyse durch den Wert der im Mittel pro Abwärtsstoß übertragenen Energie $\langle\Delta E\rangle_{\text{d}}$ charakterisiert. Mit steigendem Wert von $\langle\Delta E\rangle_{\text{d}}$ gewinnen Stöße gegenüber den reaktiven Prozessen an Bedeutung, was zu einem früheren Erreichen des Hochdruckgrenzwerts $k_{\infty}(T)$ führt. In Mastergleichungsrechnungen wird $\langle\Delta E\rangle_{\text{d}}$ in aller Regel als Fitparameter verwendet, um die experimentell ermittelte Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten durch die Modellierung reproduzieren zu können. Ein zu hoher Wert für die Zustandsdichte des Komplexes im Bereich der Schwellenenergie kann somit teilweise durch eine Verkleinerung des Werts für $\langle\Delta E\rangle_{\text{d}}$ und umgekehrt kompensiert werden. Zusätzlich dazu kann ein zu großer Wert für $k_{\infty}(T)$ teilweise durch eine Verringerung von $\langle\Delta E\rangle_{\text{d}}$ ausgeglichen werden, um experimentelle Ergebnisse der Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{obs}}(T, P)$ im druckabhängigen Bereich reproduzieren zu können.

In den folgenden Kapiteln wird auf die einzelnen Bereiche der Falloffkurve ($k_0(T)$, $k_P(T)$, $k_{\infty}(T)$) für die NCN+NO-Reaktion näher eingegangen.

7.3.2.1 Hochdruckgrenzwert $k_{\infty}(T)$

Für das Verhältnis α/β in den s-SACM-Rechnungen wurde ein Wert von 0,39 benutzt. Dieser wurde so gewählt, dass die experimentellen Resultate für $k_{\text{obs}}(293 \text{ K}, P)$ bei hohen Drücken reproduziert werden konnten. Die Verwendung von $\alpha/\beta = 0,39$ führt zu einer

Unterschätzung der experimentellen Werte für $k_{\text{obs}}(T, P)$ bei $T < 293$ K durch die Modellierung und zu einer Überschätzung bei $T > 293$ K. Daraus kann geschlossen werden, dass die von den s-SACM-Rechnungen vorhergesagte Temperaturabhängigkeit von $k_{\infty}(T)$ ($k_{\infty}(263 \text{ K}) = 8,1 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ bis $k_{\infty}(485 \text{ K}) = 1,08 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) im Vergleich zu den experimentellen Befunden zu stark ist. Deshalb wurde in dieser Arbeit zwar $\alpha/\beta = 0,39$ zur Berechnung der spezifischen Geschwindigkeitskonstante $k_{-7.14}(E)$ verwendet. Der Wert von $k_{\infty}(T)$ wurde jedoch für jede Temperatur angepasst, um die bestmögliche Übereinstimmung zwischen Experiment und Mastergleichungsanalyse zu erhalten. Die Werte für $k_{\infty}(T)$ aus den s-SACM-Rechnungen sowie die zur Anpassung verwendeten sind in Tab. 7.3 zusammengefasst. Die angepassten Werte für $k_{\infty}(T)$ zeigen eine schwache Temperaturabhängigkeit, wobei innerhalb der Streuung der experimentellen Werte das Vorzeichen nicht bestimmt werden kann.

Tabelle 7.3: Hochdruckgrenzwert $k_{\infty}(T)$ für die NCN+NO-Reaktion aus den s-SACM-Rechnungen sowie angepasste Werte.

T / K	$k_{\infty}(T) / (\text{cm}^3 \text{ s}^{-1})$	
	s-SACM	angepasst
263	$8,1 \times 10^{-12}$	$1,0 \times 10^{-11}$
280	$8,3 \times 10^{-12}$	$9,5 \times 10^{-12}$
293	$8,4 \times 10^{-12}$	$9,0 \times 10^{-12}$
362	$9,4 \times 10^{-12}$	$1,0 \times 10^{-11}$
420	$1,01 \times 10^{-11}$	$9,5 \times 10^{-12}$
485	$1,08 \times 10^{-11}$	$9,0 \times 10^{-12}$

Für Reaktionen über lockere Übergangszustände ist die Temperaturabhängigkeit von $k_{\infty}(T)$ sehr sensitiv bezüglich der Energieabhängigkeit der Summe der Zustände $W(E)$ im Übergangszustand. $W(E)$ wiederum hängt von den Eigenschaften des Potentials entlang der Reaktionskoordinate ab. In den s-SACM-Rechnungen wird dieses üblicherweise durch ein Morse-Potential angenähert, was jedoch keineswegs eine adäquate Beschreibung für das reale Potential darstellen muss - speziell im vorliegenden Fall, in dem nach Huang *et al.* [158] eine Kreuzung von Potentialkurven vorliegt. Die leicht unterschiedliche Temperaturabhängigkeit des mit s-SACM berechneten und experimentell gefundenen Ausdrucks für $k_{\infty}(T)$ ist somit nicht überraschend.

Der experimentell ermittelte Wert für $k_\infty(T)$ im Bereich von $1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ist ein starkes Indiz dafür, dass der Übergangszustand für die Assoziationsreaktion locker ist, d.h. dass ein Typ-2-Potential vorliegt. Um auszuschließen, dass diese Reaktion über einen starren Übergangszustand verläuft, wurde $k_\infty(T)$ mit der Theorie des Übergangszustands berechnet. Die Parameter für den Übergangszustand wurden aus Huang *et al.* [158] für die Reaktion $\text{NCN} + \text{NO} \rightarrow \text{trans-NCNNO} (^2A')$ entnommen. Selbst für den Fall, dass die Schwellenenergie Null ist, erhält man nur einen Wert von $k_\infty(293 \text{ K}) \approx 1 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Im Vergleich zu den experimentellen Befunden ist dieser deutlich zu klein. Somit kann ein starrer Übergangszustand für die Assoziationsreaktion $R_{7.14}$ ausgeschlossen werden.

Der Wert α/β in den s-SACM-Rechnungen erscheint zwar gering und weicht von dem oft verwendeten Standardwert von 0,5 ab, liegt jedoch innerhalb des von Cobos und Troe [53] für eine Vielzahl an Assoziationsreaktionen abgeleiteten Wertebereichs von 0,3 - 0,6. Der Wert deutet zudem auf einen relativ produktähnlichen Übergangszustand hin (vgl. Kap. 4.1.3.2).

7.3.2.2 Niederdruckgrenzwert $k_0(T)$

Im Niederdruckbereich ist auffällig, dass sich in der experimentellen Falloffkurve ein Knick andeutet (vgl. Abb. 7.6). Dieser besitzt eine negative Temperaturabhängigkeit, d.h. der Knick bewegt sich für steigende Temperaturen zu geringerem Druck. Dies könnte ein Indiz für eine negative Temperaturabhängigkeit des Niederdruckgrenzwerts $k_0(T)$ sein. Für komplexbildende bimolekulare Reaktionen kann $k_0(T)$ am Beispiel der NCN+NO-Reaktion formal ausgedrückt werden durch (vgl. Gl. 4.18)

$$k_0(T) = k_\infty(T) \frac{k_{7.15}(T)}{k_{-7.14}(T) + k_{7.15}(T)} = k_\infty(T)Y \quad (7.9)$$

mit der Geschwindigkeitskonstanten für den Einfangprozess $k_\infty(T)$ und den formalen, temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstanten $k_{-7.14}(T)$ und $k_{7.15}(T)$ für die Reaktionen $R_{-7.14}$ und $R_{7.15}$. Der Ausbeutefaktor Y kann als der Anteil an NCNNO-Komplexen aufgefasst werden, die Produkte bilden. Gl. 7.9 kann in energieaufgelöster Form geschrieben werden als [14]

$$k_0(T) = \frac{k_B T}{h} \left(\frac{Q_{\text{NCNNO}}}{Q_{\text{NCN}} Q_{\text{NO}}} \right)_{\text{el,trans}} \left(\frac{(Q^\ddagger Y)_{\text{NCNNO}}}{Q_{\text{NCN}} Q_{\text{NO}}} \right)_{\text{vib,rot}} \quad (7.10)$$

mit

$$((Q^\ddagger Y)_{\text{NCNNO}})_{\text{vib,rot}} = \int_0^\infty \frac{1}{k_{\text{B}}T} \exp\left(-\frac{E}{k_{\text{B}}T}\right) W_{7.14}(E) Y(E) dE \quad (7.11)$$

und

$$Y(E) = \left(\frac{k_{7.15}(E)}{k_{-7.14}(E) + k_{7.15}(E)} \right) = \left(\frac{W_{7.15}(E)}{W_{7.14}(E) + W_{7.15}(E)} \right). \quad (7.12)$$

In diesem Zusammenhang ist $k_\infty(T)$ gegeben durch den Ausdruck [14]

$$k_\infty(T) = \frac{k_{\text{B}}T}{h} \left(\frac{Q_{\text{NCNNO}}}{Q_{\text{NCN}}Q_{\text{NO}}} \right)_{\text{el,trans}} \left(\frac{Q_{\text{NCNNO}}^\ddagger}{Q_{\text{NCN}}Q_{\text{NO}}} \right)_{\text{vib,rot}} \quad (7.13)$$

An dieser Stelle sei nochmals darauf hingewiesen, dass für die NCN+NO-Reaktion $k_\infty(T)$ nur schwach temperaturabhängig ist. Deshalb ist nicht nur der Wert von $k_0(T)$ relativ zu $k_\infty(T)$, sondern auch die Temperaturabhängigkeit von $k_0(T)$ hauptsächlich durch den Ausdruck in Gl. 7.11 bestimmt. Der Integrand in Gl. 7.11 kann als eine Mittelung des Ausbeutefaktors $Y(E)$ über den Gewichts-Faktor $W_{7.14}(E) \exp\left(-\frac{E}{k_{\text{B}}T}\right)$ aufgefasst werden. Letzterer ist im Wesentlichen eine verschobene Boltzmannverteilung, die mit steigender Temperatur breiter wird.

Der Gewichts-Faktor sowie $Y(E)$ sind in Abb. 7.9 für verschiedene Schwellenenergien $E_{0,7.15}$ relativ zur Energie der Reaktanden NCN und NO aufgetragen. $E_{0,7.15} = 13,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ entspricht dem von Huang *et al.* [158] berechneten Wert. Der daraus resultierende Ausbeutefaktor $Y(E)$ besitzt eine positive Energieabhängigkeit. Da für steigende Temperaturen der Gewichts-Faktor breiter wird, also auch Werte für $Y(E)$ zu höheren Energien hin zum Wert des Integrals in Gl. 7.11 beitragen, besitzt $k_0(T)$ eine positive Temperaturabhängigkeit, was im Widerspruch zu den experimentellen Befunden steht. Da $Y(E)$ für alle Energien, bei denen der Gewichts-Faktor signifikant von Null verschiedene Werte besitzt, sehr kleine Werte besitzt, ist der Wert von $k_0(T)$ relativ zu $k_\infty(T)$ sehr klein. Somit ist der Knick in den modellierten Falloffkurven nur bei den höchsten Temperaturen sichtbar (vgl. Abb. 7.7). Praktisch bedeutet dies, dass die Kinetik der NCN+NO-Reaktion durch den Assoziationsprozess $\text{NCN} + \text{NO} \rightarrow \text{NCNNO}$ dominiert wird und die Reaktion $\text{NCNNO} \rightarrow \text{CN} + \text{N}_2\text{O}$ unter den angewendeten experimentellen Bedingungen nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Die Abweichung zwischen Experiment und Modell zu niedrigen Drücken hin könnten von einem fehlerhaften Wert der Schwellenenergie $E_{0,7.15}$ herrühren. Um dies zu überprüfen, wurde die Schwellenenergie $E_{0,7.15}$ relativ zur Energie von NCN und NO auf 0 bzw. $-13,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ erniedrigt und der Ausbeutefaktor $Y(E)$ für diese Fälle berechnet (siehe

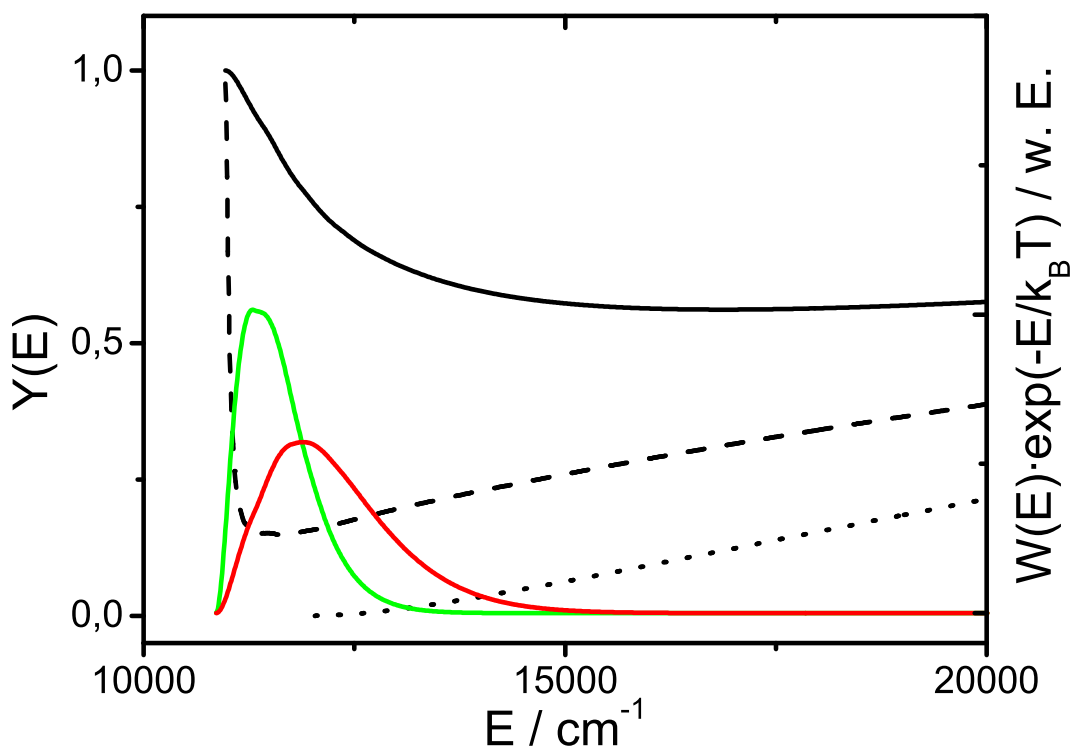


Abbildung 7.9: Schwarze Linien: Ausbeutefaktor $Y(E)$ für unterschiedliche Werte der Schwellenenergie $E_{0,7.15}$ relativ zur Energie der Reaktanden NCN + NO (gepunktet: $E_{0,7.15} = 13,8 \text{ kJ mol}^{-1}$, gestrichelt: $E_{0,7.15} = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$, durchgezogen: $E_{0,7.15} = -13,8 \text{ kJ mol}^{-1}$); farbige Linien: Gewichts-Faktor (grün: $T = 293 \text{ K}$, rot: $T = 485 \text{ K}$). Siehe Text für weitere Erläuterungen.

Abb. 7.9). In Abb. 7.10 sind die Auswirkungen auf die Falloffkurven für $T = 293 \text{ K}$ und 485 K gezeigt. Eine Absenkung von $E_{0,7.15}$ führt zwar zu der experimentell beobachteten negativen Temperaturabhängigkeit von $k_0(T)$. Allerdings sind dann die Ausbeutefaktoren $Y(E)$ größer (vgl. Abb. 7.9). Dies führt dazu, dass $k_0(T)$ näher an $k_\infty(T)$ heranrückt, d.h. dass die modellierte Druckabhängigkeit von $k_{\text{obs}}(T, P)$ im Vergleich zum Experiment zu gering ist.

Es erscheint deshalb plausibler, dass die Abweichung zwischen Experiment und Modell bei niedrigen Drücken durch experimentelle Artefakte verursacht wird. Unter diesen Bedingungen wurden Intensitäts-Zeit-Profile von NCN in Mischungen aufgenommen, die nur NCN_3 in Helium enthielten. Es trat hier eine Abnahme der LIF-Intensität von NCN auf, die anders als bei Experimenten unter höheren Drücken nicht vernachlässigbar gegenüber der Abnahme des Signals in Anwesenheit von NO war (vgl. Kap. 7.2.3). Da die Teilchenkonzentrationen bei niedrigem Gesamtdruck geringer sind als bei höherem Druck, sind bimolekulare Reaktionen von NCN als Ursache hierfür unwahrscheinlich. Es

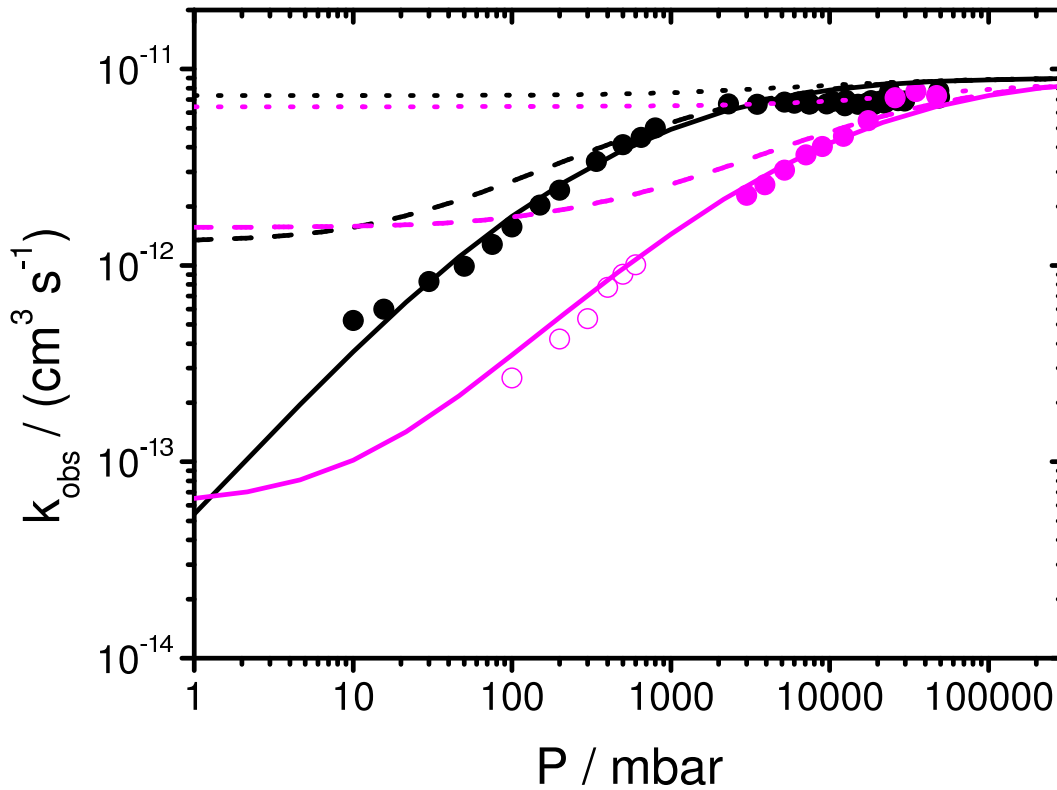


Abbildung 7.10: Experimentelle und modellierte Druckabhängigkeit von $k_{\text{obs}}(T, P)$ bei $T = 293$ K (schwarz) und $T = 485$ K (magenta) für verschiedene Werte von $E_{0,7.15}$. Gefüllte Kreise: Experimente, diese Arbeit; offene Kreise: Experimente, Baren und Hershberger [157] (schwarz: $T = 298$ K, magenta: $T = 473$ K); Linien: Mastergleichungsanalyse für $E_{0,7.15} = 13,8$ kJ mol $^{-1}$ (durchgezogen), $E_{0,7.15} = 0$ kJ mol $^{-1}$ (gestrichelt), $E_{0,7.15} = -13,8$ kJ mol $^{-1}$ (gepunktet).

erscheint plausibler, dass Diffusion von NCN aus dem Detektionsvolumen für diesen Effekt verantwortlich ist. Als Konsequenz werden bei tiefen Drücken die Ergebnisse aus der Modellierung als verlässlicher betrachtet.

Aus der Analyse der experimentellen Ergebnisse bei niedrigen Drücken lässt sich zusammenfassend folgern, dass die Kinetik der NCN + NO-Reaktion durch den Assoziationsprozess $\text{NCN} + \text{NO} \rightarrow \text{NCNNO}$ dominiert wird und die Folgereaktion $\text{NCNNO} \rightarrow \text{CN} + \text{N}_2\text{O}$ unter den experimentellen Bedingungen der vorliegenden Arbeit nur eine untergeordnete Rolle spielt. Zusätzlich kann der Wert für $E_{0,7.15}$ von $13,8$ kJ mol $^{-1}$ als eine Untergrenze angesehen werden, da für niedrigere Werte von $E_{0,7.15}$ der experimentelle Niederdruckgrenzwert $k_0(T)$ durch die Modellierung überschätzt wird und die modellierte Druckabhängigkeit von $k_{\text{obs}}(T, P)$ zu gering ist. Um einen verlässlicheren Wert für $E_{0,7.15}$

aus den Experimenten zu gewinnen, wären kinetische Experimente bei noch niedrigeren Drücken als in dieser Arbeit notwendig. Aufgrund der oben diskutierten Probleme konnte dies in der vorliegenden Arbeit nicht realisiert werden.

7.3.2.3 Druckabhängiger Bereich

Unter Verwendung des Mechanismus mit $R_{7.14}$ und $R_{7.15}$ konnte die experimentell ermittelte Druckabhängigkeit von $k_{\text{obs}}(P, T)$ zufriedenstellend beschrieben werden (vgl. Abb. 7.7). Es erwies sich hierbei als relativ unkritisch, ob zur Berechnung der Zustandsdichte $\rho(E)$ von NCNNO der Ansatz $\rho^{\text{cis}}(E) + \rho^{\text{trans}}(E) = \rho_{\text{HIR}}(E)$ oder die Näherung $\rho^{\text{cis}}(E) + \rho^{\text{trans}}(E) \approx 2\rho^{\text{trans}}(E)$ verwendet wurde. Für dieses System ist folglich der Einfluss der gehinderten inneren Rotation auf die Zustandsdichte vergleichsweise gering, was dadurch erklärt werden kann, dass nur ein einziger gehinderter innerer Rotationsfreiheitsgrad existiert (vgl. Diskussion in Kap. 5.5).

Zur adäquaten Modellierung der experimentellen Ergebnisse für $k_{\text{obs}}(T, P)$ musste $\langle \Delta E \rangle_{\text{d}} = 500 \text{ cm}^{-1}$ gewählt werden. Im Vergleich zur Mastergleichungsanalyse von Huang *et al.* [158], in der für Helium als Badgas $\langle \Delta E \rangle_{\text{d}} = 110 \text{ cm}^{-1}$ verwendet wurde, erscheint dieser Wert zunächst sehr hoch (siehe nächstes Kapitel zum Vergleich der Modellierung in dieser Arbeit mit der Mastergleichungsanalyse von Huang *et al.* [158]). In unserer Arbeitsgruppe wurden jedoch in jüngerer Vergangenheit in Mastergleichungsanalysen der Reaktion von Vinoxiradiaklen mit O_2 [179] sowie dem Zerfall von Glyoxal [180] Werte für $\langle \Delta E \rangle_{\text{d}}$ von 500 cm^{-1} mit Helium als Badgas bzw. sogar 1200 cm^{-1} mit Argon als Badgas verwendet.

Die von Wei *et al.* [160] berechnete Stabilisierungsenergie von 208 kJ mol^{-1} für *trans*-NCNNO weicht drastisch von dem Wert von Huang *et al.* [158] von 130 kJ mol^{-1} ab. Dies hat einen erheblichen Einfluss auf die Zustandsdichte von NCNNO im Bereich der Schwellenenergie und damit auf den Wert von $k_{\text{ass},0}(T)$ im Niederdruckbereich. Wird in der Mastergleichungsanalyse eine Stabilisierungsenergie für *trans*-NCNNO von 200 kJ mol^{-1} verwendet, können die experimentellen Ergebnisse ebenfalls reproduziert werden. Dies ist für $T = 293 \text{ K}$ in Abb. 7.11 gezeigt. Allerdings muss dazu in den s-SACM-Rechnungen $\alpha/\beta = 0,35$ gesetzt, der Hochdruckgrenzwert $k_{\infty}(293 \text{ K})$ auf $8,0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ skaliert und $\langle \Delta E \rangle_{\text{d}} = 100 \text{ cm}^{-1}$ verwendet werden. Die Falloffkurve für diesen Fall besitzt eine größere Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{ass},0}(T)$, was durch die erhöhte Zustandsdichte im Bereich der Schwellenenergie verursacht durch die Absenkung des Potentialtopfs erklärt werden kann. Dies wird jedoch durch die Verwendung eines niedrigeren Werts für $\langle \Delta E \rangle_{\text{d}}$ zum großen Teil kompensiert. Zusätzlich wird der in den experimentellen Werten relativ

scharfe Übergang vom Nieder- zum Hochdruckgrenzwert weniger gut reproduziert als mit dem Modell basierend auf der Potentialtopftiefe von Huang *et al.* [158]. Anhand dieser Ergebnisse ist es jedoch nicht möglich, die von Wei *et al.* [160] angegebene Potentialtopftiefe von 208 kJ mol^{-1} auszuschließen.

Um aus den Experimenten einen verlässlichen Wert für die Potentialtopftiefe von NCNNO zu gewinnen, sind Experimente bei höheren Temperaturen notwendig, bei denen die thermische Lebensdauer von NCNNO in den Bereich der experimentellen Zeitskala rückt. In diesem Regime treten unter Umständen biexponentielle Signal-Zeit-Profile für NCN auf, aus denen dann thermische Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion $R_{-7.14}$ abgeleitet werden könnten. Durch Messung der Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses $k_{\text{obs},7.14}(T)/k_{\text{obs},-7.14}(T)$ könnte die Reaktionsenthalpie von $R_{7.14}$ und daraus die Potentialtopftiefe bestimmt werden. Wie jedoch oben erwähnt waren Messungen bei $T > 485 \text{ K}$ aufgrund eines zu schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses nicht möglich.

7.3.3 Vergleich mit der Literatur

In Abb. 7.11 ist das Ergebnis der Mastergleichungsanalyse von Huang *et al.* [158] für $T = 298 \text{ K}$ gezeigt. Zwei wesentliche Dinge sind erkennbar: Die experimentellen Werte für $k_{\text{obs}}(298 \text{ K}, P)$ werden im Niederdruckbereich durch die Modellierung unterschätzt, zudem wird der Hochdruckgrenzwert der Geschwindigkeitskonstanten um einen Faktor von 3 - 6 überschätzt. Diese Unsicherheit ergibt sich aus der Tatsache, dass in Ref. [158] kein Ausdruck für $k_{\infty}(T)$ angegeben ist, weshalb der Hochdruckgrenzwert basierend auf Abb. 5 in Ref. [158] abgeschätzt werden musste.

Der Mechanismus, auf der die Mastergleichungsanalyse von Huang *et al.* [158] beruht, wurde in Kap. 7.1 gezeigt. Es wurde angenommen, dass NCNNO zunächst durch einen barrierelosen Prozess im weniger stabilen $^2A''$ -Zustand gebildet und anschließend durch eine Kreuzung der Potentialkurven in den stabileren $^2A'$ -Zustand überführt wird.

Bevor eine weitere Diskussion erfolgt, sei angemerkt, dass in der Arbeit von Huang *et al.* [158] wichtige Informationen zur Mastergleichungsanalyse fehlen. Es wird zwar erwähnt, dass dazu das Programmpaket VARIFLEX [181] verwendet wurde. Zudem wurde beschrieben, dass bei Testrechnungen mit dem CHEMRATE Programm festgestellt wurde, dass eine Kopplung aller Intermediate unter den vorherrschenden Bedingungen nicht wichtig sei. Aufgrund der geringen Schwellenenergie sollten Reaktionen von NCNNO auf der $^2A''$ -Fläche jedoch eine vergleichsweise große thermische Geschwindigkeitskonstante und damit NCNNO($^2A''$) eine geringe thermische Lebensdauer besitzen, wodurch die zeitabhängige Lösung der Mastergleichung notwendig wird. Nach den vorliegenden Infor-

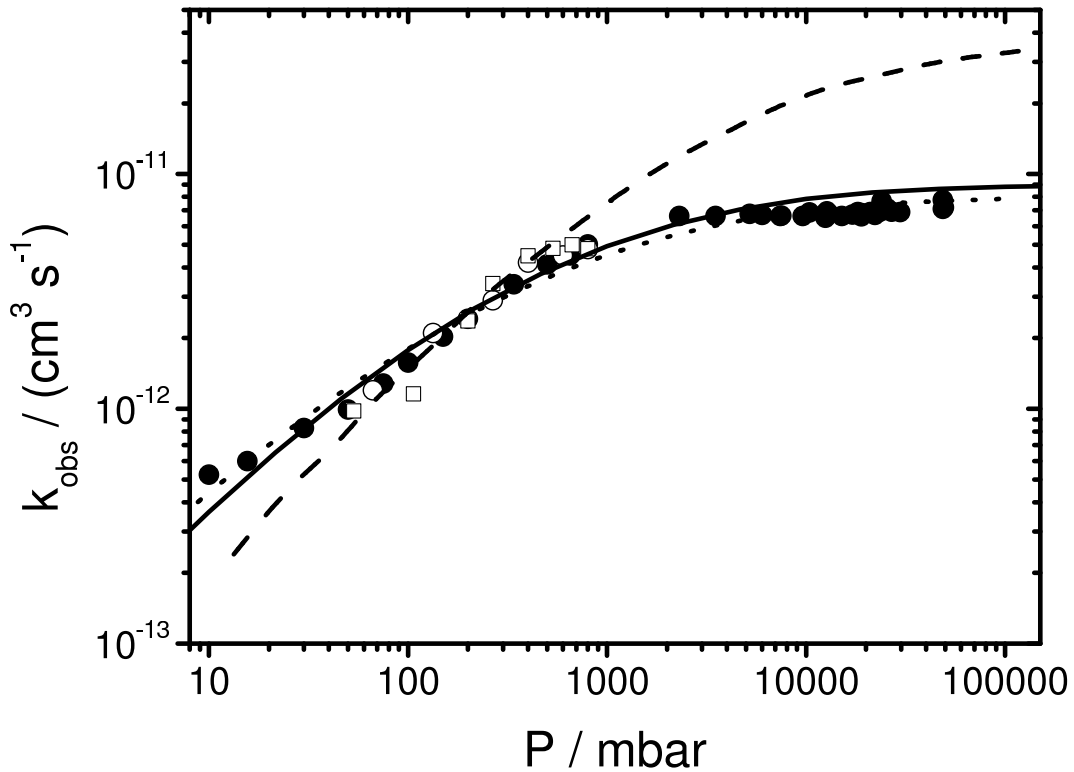


Abbildung 7.11: Druckabhängigkeit von $k_{\text{obs}}(293 \text{ K}, P)$. Punkte: Experimentelle Daten (geschlossene Kreise: diese Arbeit, offene Kreise: Baren und Hershberger [157] ($T = 298 \text{ K}$), offene Quadrate: Huang *et al.* [158] ($T = 298 \text{ K}$)). Linien: Ergebnisse aus Mastergleichungsanalysen (durchgezogen: diese Arbeit, Modell basierend auf der Stabilisierungsenergie von NCNNO von Huang *et al.* [158], gepunktet: diese Arbeit, Modell basierend auf der Stabilisierungsenergie von NCNNO von Wei *et al.* [160], gestrichelt: Modell von Huang *et al.* [158] ($T = 298 \text{ K}$)).

mationen ist dies mit der VARIFLEX-Version, die von Huang *et al.* verwendet wurde, für den verwendeten Mechanismus nicht möglich. Weiterhin wäre es wichtig zu wissen, wie die Energieabhängigkeit von $W(E)$ für die Prozesse $\text{NCNNO} (^2A'') \rightarrow \text{NCN} + \text{NO}$ sowie $\text{NCNNO} (^2A'') \rightarrow \text{NCNNO} (^2A')$ ist, um beurteilen zu können, wie sich die Geschwindigkeiten dieser beiden Prozesse zueinander verhalten. Die Formulierung spezifischer Geschwindigkeitskonstanten für nichtadiabatische Prozesse ist zudem kein triviales Problem. Hierzu wurden in Vergangenheit Methoden entwickelt, die dies erlauben (siehe [146] und darin zitierte Literatur für einen Überblick). Danach lässt sich die Summe der Zustände $W(E)$ für einen solchen Prozess über eine Faltung der Zustandsdichte der $3N - 7$ inneren Freiheitsgrade mit der energieabhängigen Übergangswahrscheinlichkeit $p(E)$ für den Kreuzungsprozess erhalten. Letztere kann mit Hilfe der Landau-Zener-

Theorie [182, 183, 184] berechnet werden. Von Huang *et al.* [158] wurde hierzu lediglich angemerkt, dass eine Übergangswahrscheinlichkeit von eins angenommen wurde, deren Angemessenheit jedoch in Frage steht.

Die Ergebnisse der Mastergleichungsanalyse von Huang *et al.* [158] bei tiefen Drücken deuten darauf hin, dass die für NCNNO angenommene Zustandsdichte im Bereich der Schwellenenergie für $R_{-7.15}$ zu gering ist. Dies wird wahrscheinlich durch eine zu geringe Schwellenenergie für die Rückdissoziation von NCNNO (${}^2A''$) zu den Reaktanden verursacht, was die Annahme von Huang *et al.*, dass aus NCN und NO zuerst NCNNO (${}^2A''$) gebildet wird, in Frage stellen würde.

Die auffallendste Abweichung ergibt sich jedoch bei hohen Drücken. Die experimentellen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen eindeutig, dass die auf VTST-Rechnungen basierende Vorhersage für $k_\infty(T)$ von Huang *et al.* einen deutlich zu großen Wert liefert. Die Grundidee von VTST besteht in einer Minimierung der Summe der Zustände $W(E)$ bezüglich der Lage des Übergangszustands entlang der Reaktionskoordinate. Dafür ist eine akkurate Kenntnis des Potentials entlang der Reaktionskoordinate erforderlich, was in der Arbeit von Huang *et al.* [158] offensichtlich nicht gegeben war. Im Gegensatz zu VTST ist in s-SACM mit dem Verhältnis α/β ein Fitparameter enthalten. Dieser erlaubt es, bei der Berechnung von $k_\infty(T)$ eine fehlerhafte Beschreibung des Potentials entlang der Reaktionskoordinate zu kompensieren. In VTST-Rechnungen ist keine solche Anpassung möglich, weshalb ein falsch charakterisiertes Potential direkte Auswirkungen auf $k_\infty(T)$ haben kann.

Obige Diskussion legt den Schluss nahe, dass die relativ gute Übereinstimmung zwischen der Mastergleichungsanalyse von Huang *et al.* und den experimentellen Werten für $k_{\text{obs}}(293 \text{ K}, P)$ bei Drücken zwischen 100 mbar und 1 bar auf einer Fehlerkompensation beruht: Die Unterschätzung von $k_{\text{obs}}(293 \text{ K}, P)$ bei tiefen Drücken wird durch den zu groß angenommenen Hochdruckgrenzwert $k_\infty(T)$ in diesem Bereich ausgeglichen. Aufgrund des deutlich zu großen Werts für $k_\infty(T)$ kann der Wert von $\langle \Delta E \rangle_d = 100 \text{ cm}^{-1}$ von Huang *et al.* auch nur bedingt mit dem in dieser Arbeit verwendeten Wert von 500 cm^{-1} verglichen werden. Es lässt sich jedoch erkennen, dass die im Vergleich zum Experiment zu starke Druckabhängigkeit im Modell von Huang *et al.* durch eine Vergrößerung des Werts für $\langle \Delta E \rangle_d$ noch verstärkt werden würde.

Die Kreuzung der ${}^2A''$ - und ${}^2A'$ -Potentialkurven wurde in der vorliegenden Arbeit durch die Vereinfachung der Sequenz $\text{NCN} + \text{NO} \rightarrow \text{NCNNO} ({}^2A'') \rightarrow \text{NCNNO} ({}^2A')$ zum einfachen Schritt $\text{NCN} + \text{NO} \rightarrow \text{NCNNO} ({}^2A')$ nicht berücksichtigt. Somit wurde die Schwierigkeit umgangen, spezifische Geschwindigkeitskonstanten für den Kreuzungs-

prozess zu formulieren. Die vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass diese Vereinfachung eine adäquate Beschreibung der experimentellen Ergebnisse für die Geschwindigkeitskonstante über einen großen Temperatur- und Druckbereich erlaubt.

Nach der obigen Diskussion muss die Frage gestellt werden, wieso die von Huang *et al.* durchgeführte Mastergleichungsanalyse auf dem komplizierteren Mechanismus basierend eine schlechtere Übereinstimmung zum Experiment ergibt. Eine Möglichkeit besteht darin, dass die von Huang *et al.* berechnete Potentialfläche die Realität nicht richtig beschreibt und dass stattdessen - wie in dieser Arbeit angenommen - NCN und NO direkt in einer Reaktion ohne Barriere zu NCNNO (${}^2A'$) reagieren. Hierfür spricht die Tatsache, dass es sich bei NCNNO (${}^2A''$) streng genommen um elektronisch angeregtes NCNNO handelt. Mit der von Huang *et al.* zur Geometrieoptimierung verwendeten B3LYP-Methode ist es jedoch nicht möglich, elektronisch angeregte Zustände zu berechnen. Ein weiteres Indiz in dieselbe Richtung ist, dass von Wei *et al.* [160] sowie Chen und Ho [159] nicht zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen unterschieden wird.

Ist die Potentialfläche von Huang *et al.* zutreffend, muss die Stabilisierung von NCNNO im Hochdruckgrenzfall in den ${}^2A''$ -Zustand erfolgen. Aufgrund der geringen Potentialtopftiefe sind dafür allerdings hohe Drücke notwendig und es ist zu erwarten, dass man sich auch bei den höchsten in der vorliegenden Arbeit angewendeten Drücken noch nicht im Hochdruckbereich befindet. Zudem stellt sich die Frage, wie sich die Geschwindigkeitskonstante des Übergangs vom ${}^2A''$ - in den ${}^2A'$ -Zustand im Vergleich zu derjenigen für die Rückreaktion $\text{NCNNO} ({}^2A'') \rightarrow \text{NCN} + \text{NO}$ verhält. Dies würde die Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von $\text{NCN} + \text{NO}$ ganz wesentlich beeinflussen. Hierfür sind jedoch verlässliche Informationen über den Kreuzungsprozess notwendig. In der vorliegenden Arbeit konnten die experimentellen Ergebnisse der Druck- und Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten auch ohne eine explizite Berücksichtigung der Kreuzung der ${}^2A''$ - und ${}^2A'$ Zustände modelliert werden. Umgekehrt kann das Vorliegen der Kreuzung jedoch nicht ausgeschlossen werden. Um genauere Aussagen über das Vorliegen des Kreuzungsprozesses und die Relevanz für die Kinetik treffen zu können, wäre eine Mastergleichungsanalyse notwendig, in der NCNNO im ${}^2A''$ - und ${}^2A'$ -Zustand gleichzeitig berücksichtigt wird.

7.3.4 Parametrisierung von $k(T, P)$

Auf den Ergebnissen der Mastergleichungsanalyse aus dieser Arbeit basierend wurde eine Troe-Parametrisierung der Temperatur- und Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{obs}}(T, P)$ durchgeführt (vgl. Kap. 4.2). Hierbei werden die drei Parameter

$k_{\text{ass},0}(T)$, $k_{\infty}(T)$ und $F_C(T)$ angepasst. Die Streuung in den experimentell bestimmten Falloffkurven kann bei dem erforderlichen Drei-Parameter-Fit zu Problemen führen. Da die Falloffkurven aus der Mastergleichungsanalyse glatter sind und durch diese zudem ein größerer Druckbereich abgedeckt werden kann, wurden zur Anpassung die Ergebnisse aus der Mastergleichungsanalyse verwendet.

Für $k_{\text{ass},0}(T) = k_{0,7.14}(T)$, $k_{\infty}(T) = k_{\infty,7.14}(T)$ und $F_C(T)$ ergaben sich folgende Parametrisierungen:

$$k_{\text{ass},0}(T) = 1,91 \times 10^{-30} \left(\frac{T}{300 \text{ K}} \right)^{-3,3} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1} [\text{He}] \quad (7.14)$$

$$k_{\infty}(T) = 1,21 \times 10^{-11} \exp\left(-\frac{23 \text{ K}}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad (7.15)$$

$$F_C(T) = 0,28 \exp\left(\frac{173 \text{ K}}{T}\right). \quad (7.16)$$

Die Ergebnisse für $k_{\infty}(T)$, die durch die Troe-Parametrisierung ermittelt wurden, sind ungefähr 10 % größer als die entsprechenden Werte, die in der Mastergleichungsanalyse verwendet wurden und besitzen zudem eine leicht andere Temperaturabhängigkeit. Der Grund für die geringe Abweichung kann darin gefunden werden, dass die beiden Werte für $k_{\infty}(T)$ auf unterschiedlichen Modellen beruhen und die Troe-Parametrisierung im vorliegenden Fall vermutlich nicht flexibel genug ist, um die Ergebnisse der Mastergleichungsanalyse exakt zu beschreiben.

Es sei angemerkt, dass der hier verwendete Formalismus streng genommen nur für eine Assoziationsreaktion, nicht für eine komplexbildende bimolekulare Reaktion Gültigkeit besitzt. Da im Parameterbereich dieser Arbeit die Kinetik der Reaktion von NCN mit NO jedoch im Wesentlichen durch den Assoziationsprozess $\text{NCN} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{NCNNO}$ bestimmt ist, kann dieser Formalismus hier dennoch angewendet werden.

Die Qualität der Parametrisierung der Druck- und Temperaturabhängigkeit von k_{obs} kann durch die Konstruktion doppelt reduzierter Falloffkurven

$$\frac{k_{\text{obs}}}{k_{\infty}} = \frac{\frac{k_{\text{ass},0}}{k_{\infty}}}{1 + \frac{k_{\text{ass},0}}{k_{\infty}}} \quad (7.17)$$

überprüft werden. Trägt man $k_{\text{obs}}/k_{\infty}$ gegen $k_{\text{ass},0}/k_{\infty}$ auf, heben sich die Temperaturabhängigkeiten von $k_{\text{ass},0}$ und k_{∞} auf. Da der Verbreiterungsfaktor F_C im Allgemeinen nur schwach temperaturabhängig ist, sollten die Falloffkurven für verschiedene Temperaturen alle auf einer gemeinsamen Kurve liegen. Nach Abb. 7.12 ist dies der Fall.

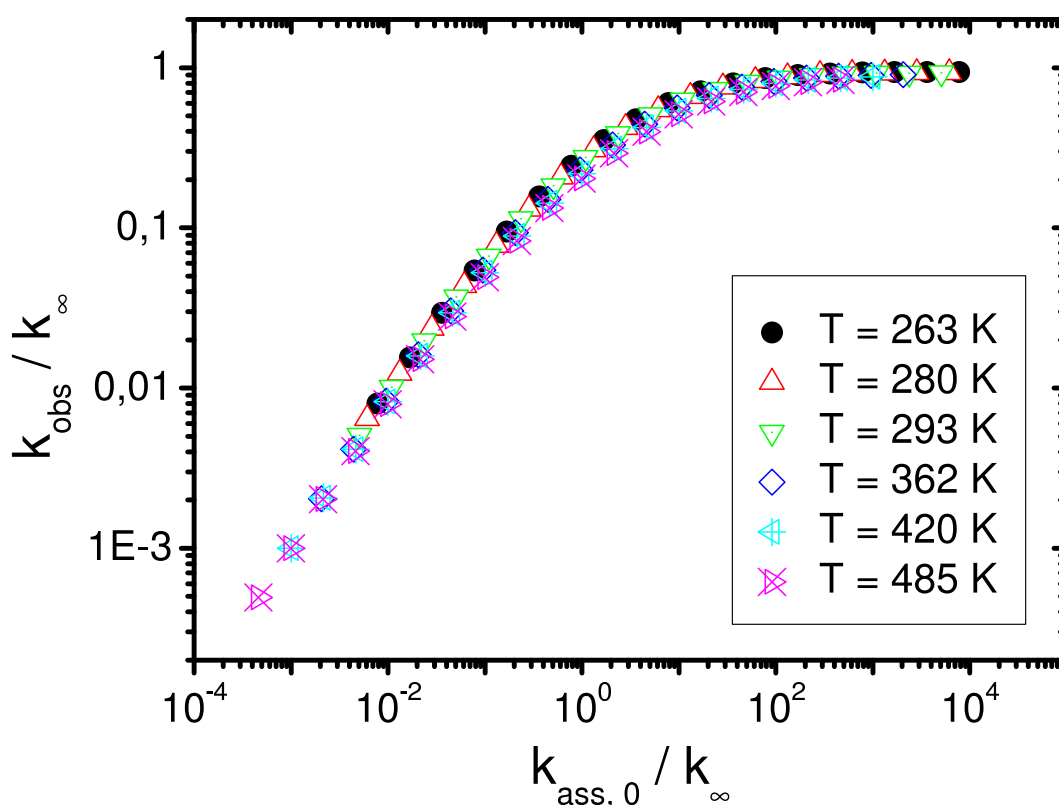


Abbildung 7.12: Doppelt reduzierte Falloffkurve für die Ergebnisse aus der Troe-Parametrisierung.

7.4 Zusammenfassung

Die Kinetik der NCN+NO-Reaktion wurde über einen breiten Druck- und Temperaturbereich experimentell untersucht. Neben der Bestätigung der Ergebnisse publizierter Messungen der Geschwindigkeitskonstanten bei Drücken kleiner 1 bar wurden in dieser Arbeit die ersten kinetischen Experimente bei Drücken größer 1 bar durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen eindeutig, dass die Geschwindigkeitskonstante in diesem Bereich deutlich kleiner ist als aus der kinetischen Analyse von Huang *et al.* [158] folgt.

Die experimentellen Ergebnisse konnten durch Mastergleichungsrechnungen auf dem Mechanismus $\text{NCN} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{NCNNO} \rightarrow \text{CN} + \text{N}_2\text{O}$ und auf Molekülparametern von Huang *et al.* basierend adäquat modelliert werden. Durch Analyse der experimentellen Ergebnisse konnte gezeigt werden, dass die Assoziationsreaktion $\text{NCN} + \text{NO} \rightarrow \text{NCNNO}$ über einen lockeren Übergangszustand verläuft und dass unter den Bedingungen in der vorliegenden Arbeit die Kinetik des Systems hauptsächlich durch die Assoziationsreaktion charakterisiert ist. Die Diskrepanz in der Literatur bezüglich der Potentialtopftiefe

von NCNNO konnte nicht aufgelöst werden, da eine Veränderung dieses Werts durch eine Anpassung des Parameters für die im Mittel pro Stoß übertragene Energie in der Mastergleichungsanalyse kompensiert werden konnte. Für die Schwellenenergie der Reaktion $\text{NCNNO} \rightarrow \text{CN} + \text{N}_2\text{O}$ konnte der von Huang *et al.* berechnete Wert von $13,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ relativ zur Energie der Reaktanden NCN und NO als eine Untergrenze abgeschätzt werden. Die von Huang *et al.* postulierte Kreuzung der Potentialflächen der $^2A''$ - und $^2A'$ -Zustände von NCNNO musste zur Modellierung der experimentellen Ergebnisse nicht explizit berücksichtigt werden.

Zusätzlich dazu wurde in der vorliegenden Arbeit NCN_3 als NCN-Vorläufer in der Arbeitsgruppe eingeführt. Es wurde gezeigt, dass gasförmiges NCN_3 durch eine effiziente und ungefährliche Synthese in hoher Reinheit hergestellt werden kann. Dies ermöglicht auch die Verwendung von NCN_3 als thermischen NCN-Vorläufer in Stoßwellenexperimenten. Dadurch können für die Bildung von promptem NO wichtige Reaktionen von NCN unter verbrennungsnahen Bedingungen untersucht werden.

8 Ausblick

Nachdem durch den Beitrag der vorliegenden Arbeit der thermische Zerfall von $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ gut verstanden wird, sollten kinetische Untersuchungen zum thermischen Zerfall anderer Cycloalkoxyradikale durchgeführt werden. Hierbei sollte als erstes geprüft werden, ob sich diese Homologen ebenfalls durch LIF nachweisen lassen. Die kinetischen Untersuchungen würden einen weiteren Beitrag zum allgemeinen Verständnis von Ringöffnungsreaktion liefern; zum anderen sind Cycloalkane Hauptbestandteile moderner Kraftstoffe [115, 116], deren Abbau es zu charakterisieren gilt.

In der vorliegenden Arbeit wurde mit der reversiblen Ringöffnung von $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ eine Reaktion gefunden, in dem gehinderte innere Rotatoren einen erheblichen Einfluss auf die thermischen Geschwindigkeitskonstanten besitzen. Es stellt sich hier die Frage, ob sich noch weitere Reaktionen mit einem ähnlich großen Einfluss der gehinderten inneren Rotation auf thermische Geschwindigkeitskonstanten finden lassen. Hierfür würden sich beispielsweise experimentelle Untersuchungen zur 1,5-H-Verschiebung im 1-Butoxy oder 2-Pentoxy anbieten, die prinzipiell beide durch LIF nachgewiesen werden könnten. Es wäre besonders interessant, ob dort der Frage, wie die gehinderte innere Rotation in den Zustandssummen berücksichtigt wird, eine ähnlich hohe Bedeutung zukommt wie bei der thermischen Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion $l\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O} \rightarrow c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$.

Weiterhin stellt sich die Frage, ob die Art und Weise der Berücksichtigung gehinderter innerer Rotation in der Zustandssumme (über die Näherungen $Q_{\text{int}} = Q_{\text{harm}}$, $Q_{\text{int}} = Q_{\text{kor}}$ und $Q_{\text{int}} = Q_{\text{kor}}^*$) unter mikrokanonischen Bedingungen ähnlich wichtig ist wie unter thermischen. In der vorliegenden Arbeit wurden Methoden bereitgestellt, welche obige Näherungen zur Berechnung der Zustandsdichte und Summe der Zustände zugänglich machen. Zur Zeit gibt es jedoch leider keine verlässlichen experimentellen Daten, die zu einer systematischen Studie herangezogen werden könnten. Ein geeignetes Experiment wäre hierfür die Untersuchung des chemisch aktivierten Zerfalls von offenkettigen Molekülen, die sowohl über offenkettige als auch über zyklische Übergangszustände zerfallen können. Durch Messung der Produktausbeuten könnten Verzweungsverhältnisse abgeleitet werden, die dann mit kinetischen Modellierungen verglichen werden könnten.

Zur Kinetik der Reaktion von NCN mit NO gibt es noch offene Fragestellungen. Auf experimenteller Seite sollte versucht werden, die Kinetik dieser Reaktion bei noch niedrigeren Drücken über einen möglichst großen Temperaturbereich zu untersuchen. Dadurch könnte überprüft werden, ob der Knick, der sich in der Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von NCN mit NO als Funktion des Drucks bei niedrigen Drücken andeutet, ein experimenteller Artefakt ist oder ob er mechanistische Ursachen hat. Auf theoretischer Seite wäre eine detaillierte Analyse des Übergangs von NCNNO aus dem $^2A''$ - in den $^2A'$ -Zustand wünschenswert. Durch eine anschließende Mastergleichungsanalyse könnte der Einfluss dieses Übergangs auf die Kinetik der Reaktion $\text{NCN} + \text{NO}$ aufgeklärt und zudem überprüft werden, ob die experimentell ermittelte Kinetik damit verträglich ist, dass NCNNO bei hohen Drücken in den $^2A''$ - Zustand stabilisiert wird. Dies würde auch zu einer weiteren Aufklärung der Diskrepanz der publizierten Potentialdiagramme zu dieser Reaktion beitragen.

Die Untersuchung der Kinetik von NCN-Reaktionen sollte unbedingt auf verbrennungsnahe Bedingungen ausgedehnt werden. Hierzu waren erste Versuche, NCN_3 als thermischen NCN-Vorläufer in Stoßwellenexperimenten einzusetzen, in unserer Arbeitsgruppe bereits erfolgreich [174]. Kinetische Untersuchungen sollten dann für NCN-Reaktionen durchgeführt werden, die direkt bezüglich der Bildung von promptem NO diskutiert werden [143], wie der NCN-Zerfall, sowie die bimolekularen Reaktionen von NCN mit O_2 , OH, O, und H. Bei den letzten drei genannten Reaktionen ergibt sich die besondere experimentelle Herausforderung, dass beide Reaktionspartner durch thermischen Zerfall oder Photodissoziation von Vorläufern erzeugt werden müssen.

9 Anhang

9.1 Der thermische unimolekulare Zerfall des Cyclohexoxyradikals

9.1.1 Experimentelle Ergebnisse

Tabelle 9.1: Experimentelle Bedingungen und Geschwindigkeitskonstanten $k_{6.5}$, $k_{-6.5}$ und $k_{6.8}$ aus der Anpassung des biexponentiellen Zeitgesetzes (Gl. 6.4) an die experimentellen Intensitäts-Zeit-Profile.

T / K	P / bar	$k_{6.5} / \text{s}^{-1}$	$k_{-6.5} / \text{s}^{-1}$	$k_{6.8} / \text{s}^{-1}$
293	22,9	61143	10234	20585
293	22,9	57226	11662	18385
293	22,0	59521	11472	22698
293	21,2	53356	12595	18411
293	10,4	53756	9512	14606
293	10,3	54912	16083	29050
293	10,2	45933	7205	13860
293	10,0	51109	22663	15167
293	10,0	45391	14807	16637
293	4,9	39399	14629	12102
297	20,0	70718	12757	16101
297	19,6	77292	15000	18286
298	8,3	60658	19220	14193
298	8,1	72142	25138	23984
301	18,7	89311	17950	19269
301	18,2	91075	18488	18616

T / K	P / bar	$k_{6.5} / \text{s}^{-1}$	$k_{-6.5} / \text{s}^{-1}$	$k_{6.8} / \text{s}^{-1}$
301	17,8	95098	18508	23579
302	18,1	95159	23310	19198
302	14,7	87032	21717	12319
302	14,4	93940	21940	14997
302	8,5	92965	17708	16800
310	9,1	126926	38812	19168
310	4,4	83771	22952	17734
310	4,2	124456	47551	23638
312	17,0	116304	34699	13351
312	17,0	145711	29632	23234
312	16,5	134324	23466	16100
312	16,5	154213	30473	19751
312	16,0	160164	32033	19662
312	16,0	147104	32665	20676
315	9,9	153316	45329	97371
316	15,2	198164	41119	21365
316	14,9	181086	32189	19841
316	14,4	169602	32743	17423
318	9,9	205111	39486	61159
318	9,7	172194	51125	43557
318	9,7	205924	31740	26439
321	15,2	229862	42961	23106
321	14,7	222564	45416	18772
321	14,3	238071	43667	20288
323	7,9	224186	52102	26328
323	7,6	210825	58214	26064
323	7,3	235585	68410	58175
323	55,3	241316	30584	12132
323	54,7	307862	57149	42978
326	12,2	280059	50514	31656
326	12,0	300855	58309	26981
326	11,8	277619	56438	20752
329	50,8	379841	78550	52752
329	50,4	260069	26945	40023

9.1. Der thermische unimolekulare Zerfall des Cyclohexoxyradikals

T / K	P / bar	$k_{6.5} / \text{s}^{-1}$	$k_{-6.5} / \text{s}^{-1}$	$k_{6.8} / \text{s}^{-1}$
329	50,0	393192	41880	8518
329	49,6	456768	66411	45071
329	49,3	343216	24533	10267
331	13,5	366103	60637	21921
331	13,1	332629	61027	30121
331	12,7	379482	58522	30656
332	7,5	624655	54854	36180
332	6,7	631324	79576	74824
334	11,6	490745	75147	30795
334	11,2	446994	65051	26640
334	10,7	492397	63443	25868
339	12,1	682987	100774	54372
339	11,6	665397	73058	19105
339	11,2	631292	73317	21232
339	10,7	662372	98340	27468
341	9,6	891779	91741	52683
341	9,1	920933	91721	33946
341	8,6	893002	84179	36254

9.1.2 Molekulare Parameter der zur Modellierung verwendeten Reaktanden und Übergangszustände

Tabelle 9.2: Rotationskonstanten B und harmonische Schwingungswellenzahlen $\tilde{\nu}$ (skaliert mit 0,961 [106]) berechnet mit der G3MP2B3-Methode.

Spezies	B / cm^{-1}	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$
CHE	0,142 0,077 0,055	148,7; 217,4; 296,5; 317,4; 385,8; 404,7; 438,4; 531,4; 750,3; 760,1; 816,0; 816,9; 845,6; 870,5; 948,9; 955,6; 994,1; 1021,5; 1025,7; 1055,9; 1108,9; 1127,9; 1169,7; 1182,5; 1240,0; 1251,8; 1254,4; 1296,8; 1327,9; 1331,0; 1343,0; 1345,9; 1450,2; 1454,8; 1455,7; 1462,0; 1476,1; 2730,2; 2901,8; 2902,9; 2910,8; 2918,7; 2923,5; 2954,9; 2955,5; 2959,5; 2974,3; 2976,7
CHA	0,120 0,090 0,066	136,3; 192,3; 285,1; 352,7; 380,3; 417,1; 462,1; 634,5; 745,6; 751,6; 810,2; 833,9; 836,3; 874,8; 921,3; 942,0; 995,6; 996,9; 1015,1; 1040,0; 1076,7; 1110,9; 1154,8; 1176,5; 1250,0; 1253,8; 1263,8; 1308,2; 1331,6; 1333,3; 1343,8; 1346,9; 1441,8; 1449,8; 1457,1; 1460,9; 1474,1; 2751,3; 2900,9; 2912,7; 2916,8; 2917,5; 2924,2; 2953,7; 2958,4; 2962,6; 2977,1; 2978,9
TBI	0,135 0,081 0,061	71,6; 191,1; 248,6; 347,6; 383,6; 407,2; 504,7; 540,4; 733,0; 752,1; 800,3; 810,8; 846,1; 917,0; 929,0; 968,9; 992,5; 1011,8; 1064,5; 1080,4; 1118,6; 1140,4; 1189,8; 1216,2; 1241,2; 1257,7; 1287,9; 1293,3; 1314,4; 1332,3; 1343,5; 1359,1; 1450,0; 1457,2; 1458,3; 1470,2; 1482,1; 2828,9; 2915,7; 2922,4; 2927,5; 2933,7; 2946,3; 2954,0; 2965,9; 2974,4; 2978,1; 3004,9
TBE	0,139 0,077 0,056	91,3; 160,0; 245,9; 298,3; 381,2; 413,0; 445,2; 546,6; 732,3; 750,3; 816,1; 827,1; 851,3; 876,0; 925,9; 953,2; 1004,2; 1033,4; 1048,4; 1063,3; 1106,6; 1137,6; 1164,6; 1174,8; 1234,5; 1246,1; 1252,7; 1293,0; 1311,5; 1327,1; 1336,3; 1343,6; 1455,0; 1456,1; 1464,9; 1471,1; 1484,0; 2736,8; 2907,9; 2920,8; 2926,7; 2931,1; 2936,8; 2954,1; 2960,6; 2969,1; 2981,1; 2988,5

9.1. Der thermische unimolekulare Zerfall des Cyclohexoxyradikals

Spezies	B / cm^{-1}	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$
TBA	0,112 0,094 0,071	77,5; 152,2; 250,5; 320,9; 348,5; 451,2; 473,2; 637,8; 741,7; 748,9; 811,5; 830,2; 831,8; 855,2; 906,9; 939,4; 995,1; 1002,1; 1019,6; 1061,2; 1092,4; 1115,0; 1145,9; 1180,1; 1227,3; 1253,5; 1267,2; 1298,3; 1308,7; 1324,8; 1337,2; 1343,2; 1445,3; 1448,7; 1461,2; 1465,6; 1477,4; 2763,9; 2908,7; 2917,2; 2924,2; 2933,3; 2938,1; 2959,3; 2961,5; 2972,3; 2985,0; 2990,3
<i>l</i> -C ₆ H ₁₁ O	0,333 0,030 0,028	51,0; 93,2; 106,7; 112,3; 137,9; 174,7; 217,9; 346,8; 394,3; 451,2; 651,9; 677,2; 708,8; 782,4; 852,5; 875,1; 928,6; 1000,5; 1021,0; 1048,1; 1050,2; 1110,1; 1140,1; 1218,1; 1232,7; 1278,2; 1290,7; 1295,8; 1349,3; 1369,8; 1380,9; 1423,0; 1429,7; 1440,9; 1456,6; 1473,8; 1761,8; 2779,2; 2817,8; 2892,6; 2902,4; 2914,2; 2914,9; 2933,2; 2937,7; 2972,0; 3038,2; 3132,4
TS	0,129	310,5i; 120,0; 188,5; 273,6; 298,8; 326,5; 373,9; 438,1; 516,8;
CHE	0,074	602,9; 746,8; 775,3; 794,9; 832,9; 859,8; 867,5; 930,0; 968,1;
\rightleftharpoons	0,052	981,7; 1034,6; 1064,3; 1106,0; 1151,1; 1172,8; 1231,6; 1241,6;
<i>l</i> -C ₆ H ₁₁ O		1307,2; 1331,8; 1347,1; 1349,0; 1353,2; 1430,1; 1432,5; 1439,7; 1457,0; 1464,8; 1554,8; 2758,5; 2852,0; 2900,8; 2907,6; 2913,8; 2934,5; 2954,8; 2960,2; 2966,9; 3027,6; 3116,8
TS	0,112	332,6i; 131,7; 188,6; 240,4; 322,7; 342,8; 369,5; 459,2; 593,4;
CHA	0,086	604,5; 754,2; 774,4; 806,1; 829,9; 848,9; 872,1; 918,6; 958,3;
\rightleftharpoons	0,062	989,2; 1018,4; 1066,3; 1091,5; 1147,1; 1173,9; 1237,8; 1246,9;
<i>l</i> -C ₆ H ₁₁ O		1321,2; 1331,1; 1341,6; 1348,7; 1353,2; 1425,7; 1436,4; 1443,9; 1456,2; 1465,8; 1546,9; 2788,4; 2857,2; 2903,8; 2905,7; 2934,1; 2948,7; 2952,8; 2964,4; 2977,2; 3010,8; 3108,4
TS	0,139	813,7i; 136,1; 201,5; 321,3; 384,4; 385,3; 434,3; 459,5; 483,2;
β -C-H	0,078	531,1; 587,0; 719,6; 727,7; 813,6; 841,8; 878,1; 885,6; 965,8;
CHE	0,055	995,7; 1042,4; 1047,1; 1094,4; 1100,7; 1195,5; 1215,0; 1239,0; 1248,1; 1299,9; 1313,7; 1331,0; 1343,2; 1344,6; 1428,7; 1435,3; 1457,1; 1460,0; 1472,8; 1602,2; 2893,3; 2898,9; 2905,4; 2914,0; 2918,0; 2958,7; 2959,1; 2963,3; 2992,2; 2993,1

9. Anhang

Spezies	B / cm^{-1}	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$
TS	0,127	856,2i; 124,8; 184,0; 293,2; 373,0; 381,6; 425,5; 462,5; 492,2;
β -C-H	0,085	495,5; 686,6; 718,5; 752,4; 805,7; 847,3; 859,0; 903,2; 962,7;
CHA	0,061	990,0; 1025,0; 1037,7; 1086,8; 1099,8; 1185,2; 1200,4; 1226,9; 1252,0; 1294,5; 1302,5; 1322,1; 1336,3; 1342,9; 1439,2; 1446,2; 1456,1; 1459,1; 1471,8; 1607,6; 2908,3; 2922,5; 2923,5; 2931,8; 2937,8; 2958,0; 2965,1; 2969,7; 3004,1; 3005,6
TS	0,134	196,6i; 42,5; 271,7; 331,5; 387,0; 405,1; 438,6; 593,2; 692,3;
CHE	0,078	729,1; 800,2; 821,1; 854,3; 914,3; 925,0; 969,0; 1007,1; 1031,5;
\rightleftharpoons	0,056	1068,4; 1094,5; 1110,8; 1171,2; 1186,6; 1232,5; 1247,0; 1263,6;
TBI		1294,6; 1297,1; 1318,2; 1342,9; 1345,3; 1351,2; 1451,3; 1458,7; 1460,4; 1471,0; 1489,4; 2805,4; 2913,0; 2918,2; 2928,4; 2940,2; 2942,7; 2953,6; 2958,8; 2970,4; 2988,7; 3000,8
TS	0,138	215,5i; 37,5; 187,7; 241,6; 390,3; 422,6; 452,2; 633,6; 709,6;
CHE	0,077	748,0; 773,2; 813,6; 847,1; 895,2; 919,0; 966,0; 1018,2; 1056,0;
\rightleftharpoons	0,054	1067,8; 1081,9; 1131,2; 1186,2; 1224,5; 1234,6; 1245,9; 1265,9;
TBE		1281,9; 1301,5; 1315,1; 1326,2; 1343,8; 1347,0; 1457,1; 1459,6; 1470,3; 1479,1; 1493,5; 2811,8; 2925,1; 2929,3; 2934,3; 2946,4; 2951,3; 2956,3; 2965,1; 2976,6; 2985,0; 3002,5
TS	0,128	163,5i; 14,1; 290,5; 299,1; 375,2; 422,8; 445,2; 595,3; 692,6;
CHE	0,080	741,1; 812,4; 823,9; 854,4; 889,6; 926,0; 941,0; 1010,4; 1035,7;
\rightleftharpoons	0,058	1045,5; 1067,2; 1115,1; 1152,1; 1161,7; 1194,1; 1248,7; 1250,4;
TBA		1262,2; 1304,9; 1320,4; 1328,6; 1345,3; 1349,6; 1452,6; 1457,5; 1462,5; 1470,0; 1483,2; 2746,1; 2906,5; 2912,9; 2920,5; 2934,8; 2941,9; 2953,3; 2956,7; 2963,3; 2978,7; 2991,7
TS	0,126	204,4i; 48,1; 252,5; 316,7; 366,1; 420,4; 518,2; 615,0; 709,3;
CHA	0,085	720,6; 801,1; 811,2; 843,3; 905,3; 929,2; 950,3; 1003,4; 1031,8;
\rightleftharpoons	0,061	1063,9; 1102,3; 1127,3; 1162,6; 1219,0; 1244,3; 1247,3; 1266,4;
TBI		1292,0; 1310,3; 1314,7; 1340,4; 1347,3; 1372,3; 1450,5; 1454,8; 1462,8; 1466,2; 1485,9; 2845,6; 2912,1; 2915,9; 2930,1; 2935,7; 2950,4; 2953,4; 2965,7; 2967,9; 2974,0; 2994,8

Spezies	B / cm^{-1}	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$
TS	0,135	152,6i; 46,4; 285,9; 351,0; 378,9; 406,6; 456,8; 583,6; 692,8;
CHA	0,078	741,0; 820,2; 846,7; 853,4; 892,0; 931,1; 953,5; 1013,1; 1048,9;
\rightleftharpoons	0,055	1057,1; 1070,8; 1101,8; 1147,8; 1151,9; 1170,9; 1244,7; 1251,6;
TBE		1260,0; 1302,9; 1323,6; 1335,8; 1343,1; 1347,1; 1452,6; 1457,0; 1464,0; 1468,7; 1483,3; 2740,7; 2902,7; 2911,6; 2920,6; 2922,5; 2944,9; 2955,2; 2957,4; 2960,4; 2984,7; 2990,7
TS	0,111	218,7i; 64,1; 192,5; 298,8; 345,9; 469,6; 514,6; 685,1; 713,5;
CHA	0,094	732,9; 781,8; 801,2; 827,9; 923,5; 931,3; 935,5; 1019,8; 1025,8;
\rightleftharpoons	0,069	1057,8; 1083,9; 1127,0; 1155,2; 1216,6; 1244,4; 1248,2; 1267,9;
TBA		1276,3; 1304,0; 1318,6; 1346,6; 1351,6; 1374,0; 1450,2; 1454,5; 1466,6; 1473,5; 1490,7; 2834,4; 2917,6; 2926,8; 2935,2; 2941,4; 2952,0; 2955,6; 2961,6; 2974,6; 2990,4; 2998,1

9.1.3 Parameter zur Beschreibung der gehinderten inneren Rotation in $l\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$

Tabelle 9.3: Fourierkoeffizienten V_0 , V_k^c , V_l^s , reduzierte Trägheitsmomente I_{red} und eindimensionale harmonische Schwingungswellenzahlen $\tilde{\nu}^*$ für die eindimensionalen gehinderten inneren Rotationsfreiheitsgrade in $l\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$. Die inneren Rotationsfreiheitsgrade sind nach der C-C-Bindung ausgehend vom Carbonyl-Kohlenstoffatom nummeriert.

C-C-Bindung	$I_{\text{red}} / (10^{-47} \text{ kg m}^2)$	V_0 / cm^{-1}	V_k^c / cm^{-1}	V_l^s / cm^{-1}	$\tilde{\nu}^* / \text{cm}^{-1}$
1	26,4	453,34	-113,20	-1,49	79,6
			-104,47	-6,45	
			-201,60	0,89	
			-23,60		
			12,06		
			3,08		

9. Anhang

C-C- Bindung	$I_{\text{red}} / (10^{-47}$ kg m ²)	V_0 / cm^{-1}	V_k^c / cm^{-1}	V_l^s / cm^{-1}	$\tilde{\nu}^* / \text{cm}^{-1}$
2	119,0	706,67	-613,79	-12,17	39,6
			422,90	10,89	
			-554,81	-5,50	
			28,02		
			14,04		
			5,75		
			-8,78		
3	56,6	788,11	-401,76	-6,43	66,8
			178,52	6,11	
			-585,30	-4,41	
			18,08	-0,71	
			-10,09	1,00	
			15,65	-0,69	
			-3,21		
4	49,5	706,58	-300,82	8,93	70,8
			185,43	-24,65	
			-622,28	21,79	
			5,34	-28,26	
			21,09	6,44	
			8,02	-1,85	
			-3,37		
5	2,9	28,22	-2,58	1,10	108,3
			-6,11	10,56	
			-0,96	-4,21	
			-3,64	-4,75	
			-1,36	-0,88	
			-14,26	2,57	
			0,70	-0,68	

9.2 Die Reaktion von NCN mit NO

9.2.1 Experimentelle Bedingungen

Tabelle 9.4: Experimentelle Bedingungen für Drücke < 1 bar und Geschwindigkeitskonstanten aus der Anpassung des monoexponentiellen Zeitgesetzes (Gl. 7.1) an die experimentellen Intensitäts-Zeit-Profile.

T / K	P / mbar	$k_{\text{obs}}^{\text{pseudo}} / \text{s}^{-1}$	$c(\text{NO}) / \text{cm}^{-3}$	$k_{\text{obs}} / (\text{cm}^3 \text{s}^{-1})$
251	500	$8,55 \times 10^4$	$1,28 \times 10^{16}$	$6,67 \times 10^{-12}$
251	500	$9,09 \times 10^4$	$1,28 \times 10^{16}$	$7,10 \times 10^{-12}$
251	500	$6,25 \times 10^4$	$9,16 \times 10^{15}$	$6,82 \times 10^{-12}$
251	500	$3,20 \times 10^4$	$5,00 \times 10^{15}$	$6,40 \times 10^{-12}$
252	500	$3,27 \times 10^4$	$5,11 \times 10^{15}$	$6,40 \times 10^{-12}$
252	500	$3,13 \times 10^4$	$5,00 \times 10^{15}$	$6,26 \times 10^{-12}$
252	500	$2,08 \times 10^4$	$3,12 \times 10^{15}$	$6,66 \times 10^{-12}$
252	500	$6,46 \times 10^4$	$9,15 \times 10^{15}$	$7,06 \times 10^{-12}$
252	500	$1,23 \times 10^5$	$1,83 \times 10^{16}$	$6,75 \times 10^{-12}$
252	500	$1,71 \times 10^5$	$2,55 \times 10^{16}$	$6,71 \times 10^{-12}$
253	800	$3,91 \times 10^4$	$4,92 \times 10^{15}$	$7,96 \times 10^{-12}$
253	800	$3,90 \times 10^4$	$4,91 \times 10^{15}$	$7,94 \times 10^{-12}$
253	800	$2,03 \times 10^5$	$2,45 \times 10^{16}$	$8,30 \times 10^{-12}$
253	500	$5,01 \times 10^4$	$7,82 \times 10^{15}$	$6,41 \times 10^{-12}$
253	500	$5,12 \times 10^4$	$7,81 \times 10^{15}$	$6,55 \times 10^{-12}$
254	800	$7,17 \times 10^4$	$9,78 \times 10^{15}$	$7,33 \times 10^{-12}$
255	340	$6,69 \times 10^4$	$1,23 \times 10^{16}$	$5,46 \times 10^{-12}$
255	340	$1,92 \times 10^4$	$3,68 \times 10^{15}$	$5,20 \times 10^{-12}$
255	200	$1,34 \times 10^4$	$3,62 \times 10^{15}$	$3,69 \times 10^{-12}$
255	200	$1,42 \times 10^4$	$3,61 \times 10^{15}$	$3,95 \times 10^{-12}$
255	30	$2,99 \times 10^3$	$2,21 \times 10^{15}$	$1,35 \times 10^{-12}$
255	30	$5,99 \times 10^3$	$4,42 \times 10^{15}$	$1,36 \times 10^{-12}$
256	500	$5,56 \times 10^4$	$9,28 \times 10^{15}$	$5,99 \times 10^{-12}$
256	500	$5,44 \times 10^4$	$9,30 \times 10^{15}$	$5,85 \times 10^{-12}$
256	340	$3,25 \times 10^4$	$6,12 \times 10^{15}$	$5,31 \times 10^{-12}$
256	200	$2,81 \times 10^4$	$7,20 \times 10^{15}$	$3,91 \times 10^{-12}$

T / K	P / mbar	$k_{\text{obs}}^{\text{pseudo}} / \text{s}^{-1}$	$c(\text{NO}) / \text{cm}^{-3}$	$k_{\text{obs}} / (\text{cm}^3 \text{s}^{-1})$
256	200	$2,70 \times 10^4$	$7,19 \times 10^{15}$	$3,75 \times 10^{-12}$
256	30	$4,46 \times 10^3$	$3,31 \times 10^{15}$	$1,35 \times 10^{-12}$
257	500	$3,04 \times 10^4$	$5,06 \times 10^{15}$	$6,00 \times 10^{-12}$
257	500	$2,83 \times 10^4$	$5,07 \times 10^{15}$	$5,58 \times 10^{-12}$
257	100	$6,74 \times 10^3$	$2,67 \times 10^{15}$	$2,53 \times 10^{-12}$
257	50	$8,47 \times 10^3$	$5,49 \times 10^{15}$	$1,54 \times 10^{-12}$
258	500	$2,04 \times 10^4$	$3,48 \times 10^{15}$	$5,87 \times 10^{-12}$
258	500	$1,98 \times 10^4$	$3,48 \times 10^{15}$	$5,69 \times 10^{-12}$
258	500	$2,26 \times 10^4$	$3,69 \times 10^{15}$	$6,14 \times 10^{-12}$
258	500	$2,18 \times 10^4$	$3,69 \times 10^{15}$	$5,90 \times 10^{-12}$
258	200	$1,96 \times 10^4$	$5,30 \times 10^{15}$	$3,70 \times 10^{-12}$
258	100	$1,26 \times 10^4$	$5,31 \times 10^{15}$	$2,37 \times 10^{-12}$
258	100	$8,94 \times 10^3$	$3,71 \times 10^{15}$	$2,41 \times 10^{-12}$
258	50	$5,58 \times 10^3$	$3,65 \times 10^{15}$	$1,53 \times 10^{-12}$
258	50	$1,15 \times 10^4$	$7,29 \times 10^{15}$	$1,58 \times 10^{-12}$
259	500	$1,04 \times 10^5$	$1,84 \times 10^{16}$	$5,66 \times 10^{-12}$
259	200	$3,88 \times 10^4$	$1,06 \times 10^{16}$	$3,66 \times 10^{-12}$
259	200	$2,26 \times 10^4$	$6,34 \times 10^{15}$	$3,56 \times 10^{-12}$
259	100	$8,72 \times 10^3$	$3,70 \times 10^{15}$	$2,35 \times 10^{-12}$
259	100	$6,79 \times 10^3$	$2,75 \times 10^{15}$	$2,47 \times 10^{-12}$
259	100	$6,88 \times 10^3$	$2,75 \times 10^{15}$	$2,50 \times 10^{-12}$
259	100	$1,93 \times 10^4$	$7,95 \times 10^{15}$	$2,43 \times 10^{-12}$
259	100	$1,72 \times 10^4$	$7,40 \times 10^{15}$	$2,32 \times 10^{-12}$
260	200	$4,87 \times 10^4$	$1,47 \times 10^{16}$	$3,30 \times 10^{-12}$
260	200	$2,64 \times 10^4$	$7,36 \times 10^{15}$	$3,59 \times 10^{-12}$
260	100	$6,16 \times 10^3$	$2,21 \times 10^{15}$	$2,79 \times 10^{-12}$
260	100	$6,18 \times 10^3$	$2,63 \times 10^{15}$	$2,35 \times 10^{-12}$
260	100	$6,11 \times 10^3$	$2,20 \times 10^{15}$	$2,77 \times 10^{-12}$
260	50	$4,05 \times 10^3$	$2,58 \times 10^{15}$	$1,57 \times 10^{-12}$
260	50	$2,25 \times 10^3$	$1,54 \times 10^{15}$	$1,46 \times 10^{-12}$
260	50	$4,31 \times 10^3$	$2,71 \times 10^{15}$	$1,59 \times 10^{-12}$
260	50	$4,30 \times 10^3$	$2,71 \times 10^{15}$	$1,59 \times 10^{-12}$
260	50	$4,15 \times 10^3$	$2,71 \times 10^{15}$	$1,53 \times 10^{-12}$

T / K	P / mbar	$k_{\text{obs}}^{\text{pseudo}} / \text{s}^{-1}$	$c(\text{NO}) / \text{cm}^{-3}$	$k_{\text{obs}} / (\text{cm}^3 \text{s}^{-1})$
260	30	$2,15 \times 10^3$	$1,62 \times 10^{15}$	$1,33 \times 10^{-12}$
261	800	$3,20 \times 10^4$	$4,75 \times 10^{15}$	$6,74 \times 10^{-12}$
261	800	$1,62 \times 10^5$	$2,37 \times 10^{16}$	$6,83 \times 10^{-12}$
261	200	$3,86 \times 10^4$	$1,10 \times 10^{16}$	$3,50 \times 10^{-12}$
261	100	$1,84 \times 10^4$	$7,87 \times 10^{15}$	$2,34 \times 10^{-12}$
261	100	$1,21 \times 10^4$	$5,26 \times 10^{15}$	$2,30 \times 10^{-12}$
261	100	$6,49 \times 10^3$	$2,72 \times 10^{15}$	$2,38 \times 10^{-12}$
261	50	$7,98 \times 10^3$	$5,13 \times 10^{15}$	$1,56 \times 10^{-12}$
261	30	$1,95 \times 10^3$	$1,53 \times 10^{15}$	$1,27 \times 10^{-12}$
261	30	$4,17 \times 10^3$	$3,24 \times 10^{15}$	$1,29 \times 10^{-12}$
262	800	$8,18 \times 10^4$	$1,19 \times 10^{16}$	$6,89 \times 10^{-12}$
262	800	$7,88 \times 10^4$	$1,19 \times 10^{16}$	$6,65 \times 10^{-12}$
262	200	$3,93 \times 10^4$	$1,09 \times 10^{16}$	$3,62 \times 10^{-12}$
262	200	$1,96 \times 10^4$	$5,43 \times 10^{15}$	$3,61 \times 10^{-12}$
262	200	$1,89 \times 10^4$	$5,44 \times 10^{15}$	$3,48 \times 10^{-12}$
262	100	$1,66 \times 10^4$	$7,32 \times 10^{15}$	$2,26 \times 10^{-12}$
262	100	$1,30 \times 10^4$	$5,42 \times 10^{15}$	$2,40 \times 10^{-12}$
262	100	$6,39 \times 10^3$	$2,72 \times 10^{15}$	$2,35 \times 10^{-12}$
262	100	$1,67 \times 10^4$	$7,30 \times 10^{15}$	$2,28 \times 10^{-12}$
262	75	$4,18 \times 10^3$	$2,29 \times 10^{15}$	$1,82 \times 10^{-12}$
262	75	$6,97 \times 10^3$	$3,83 \times 10^{15}$	$1,82 \times 10^{-12}$
262	30	$2,77 \times 10^3$	$2,14 \times 10^{15}$	$1,29 \times 10^{-12}$
262	30	$3,85 \times 10^3$	$3,06 \times 10^{15}$	$1,26 \times 10^{-12}$
263	800	$2,33 \times 10^4$	$3,48 \times 10^{15}$	$6,67 \times 10^{-12}$
263	800	$1,07 \times 10^5$	$1,74 \times 10^{16}$	$6,16 \times 10^{-12}$
263	800	$2,26 \times 10^4$	$3,48 \times 10^{15}$	$6,49 \times 10^{-12}$
263	500	$4,86 \times 10^4$	$8,74 \times 10^{15}$	$5,56 \times 10^{-12}$
263	500	$4,77 \times 10^4$	$8,74 \times 10^{15}$	$5,46 \times 10^{-12}$
263	500	$7,02 \times 10^4$	$1,22 \times 10^{16}$	$5,73 \times 10^{-12}$
263	500	$6,38 \times 10^4$	$1,22 \times 10^{16}$	$5,22 \times 10^{-12}$
263	500	$2,76 \times 10^4$	$4,89 \times 10^{15}$	$5,64 \times 10^{-12}$
263	100	$2,47 \times 10^4$	$1,09 \times 10^{16}$	$2,25 \times 10^{-12}$
263	100	$8,07 \times 10^3$	$3,64 \times 10^{15}$	$2,22 \times 10^{-12}$
263	75	$1,33 \times 10^4$	$7,64 \times 10^{15}$	$1,74 \times 10^{-12}$

T / K	P / mbar	$k_{\text{obs}}^{\text{pseudo}} / \text{s}^{-1}$	$c(\text{NO}) / \text{cm}^{-3}$	$k_{\text{obs}} / (\text{cm}^3 \text{s}^{-1})$
263	30	$1,96 \times 10^3$	$1,52 \times 10^{15}$	$1,29 \times 10^{-12}$
264	800	$5,33 \times 10^4$	$8,69 \times 10^{15}$	$6,14 \times 10^{-12}$
264	500	$8,87 \times 10^4$	$1,40 \times 10^{16}$	$6,36 \times 10^{-12}$
264	500	$5,00 \times 10^4$	$8,71 \times 10^{15}$	$5,74 \times 10^{-12}$
264	500	$1,44 \times 10^5$	$2,44 \times 10^{16}$	$5,92 \times 10^{-12}$
264	50	$5,21 \times 10^3$	$3,56 \times 10^{15}$	$1,46 \times 10^{-12}$
264	50	$1,01 \times 10^4$	$7,12 \times 10^{15}$	$1,42 \times 10^{-12}$
264	50	$3,89 \times 10^3$	$2,67 \times 10^{15}$	$1,46 \times 10^{-12}$
264	50	$7,64 \times 10^3$	$5,33 \times 10^{15}$	$1,43 \times 10^{-12}$
264	30	$3,82 \times 10^3$	$3,04 \times 10^{15}$	$1,26 \times 10^{-12}$
264	30	$2,76 \times 10^3$	$2,13 \times 10^{15}$	$1,30 \times 10^{-12}$
265	800	$1,13 \times 10^5$	$1,68 \times 10^{16}$	$6,77 \times 10^{-12}$
265	800	$6,29 \times 10^4$	$1,01 \times 10^{16}$	$6,25 \times 10^{-12}$
265	800	$3,24 \times 10^4$	$5,04 \times 10^{15}$	$6,43 \times 10^{-12}$
265	800	$5,78 \times 10^4$	$8,38 \times 10^{15}$	$6,90 \times 10^{-12}$
265	800	$5,37 \times 10^4$	$8,38 \times 10^{15}$	$6,40 \times 10^{-12}$
265	50	$7,64 \times 10^3$	$5,32 \times 10^{15}$	$1,44 \times 10^{-12}$
265	50	$4,16 \times 10^3$	$2,66 \times 10^{15}$	$1,56 \times 10^{-12}$
265	30	$3,88 \times 10^3$	$3,19 \times 10^{15}$	$1,21 \times 10^{-12}$
265	30	$5,14 \times 10^3$	$4,25 \times 10^{15}$	$1,21 \times 10^{-12}$
266	800	$1,11 \times 10^5$	$1,67 \times 10^{16}$	$6,67 \times 10^{-12}$
266	800	$1,05 \times 10^5$	$1,67 \times 10^{16}$	$6,29 \times 10^{-12}$
266	800	$3,34 \times 10^4$	$5,02 \times 10^{15}$	$6,66 \times 10^{-12}$
266	500	$9,35 \times 10^4$	$1,73 \times 10^{16}$	$5,41 \times 10^{-12}$
266	500	$4,67 \times 10^4$	$8,64 \times 10^{15}$	$5,40 \times 10^{-12}$
266	200	$7,30 \times 10^4$	$2,16 \times 10^{16}$	$3,38 \times 10^{-12}$
266	200	$7,22 \times 10^4$	$2,16 \times 10^{16}$	$3,34 \times 10^{-12}$
266	200	$1,80 \times 10^4$	$5,35 \times 10^{15}$	$3,37 \times 10^{-12}$
266	200	$1,79 \times 10^4$	$5,36 \times 10^{15}$	$3,33 \times 10^{-12}$
266	200	$2,36 \times 10^4$	$7,21 \times 10^{15}$	$3,27 \times 10^{-12}$
266	100	$5,97 \times 10^3$	$2,68 \times 10^{15}$	$2,23 \times 10^{-12}$
266	100	$6,03 \times 10^3$	$2,68 \times 10^{15}$	$2,25 \times 10^{-12}$
266	100	$1,21 \times 10^4$	$5,35 \times 10^{15}$	$2,27 \times 10^{-12}$
266	50	$4,82 \times 10^3$	$3,53 \times 10^{15}$	$1,37 \times 10^{-12}$

T / K	P / mbar	$k_{\text{obs}}^{\text{pseudo}} / \text{s}^{-1}$	$c(\text{NO}) / \text{cm}^{-3}$	$k_{\text{obs}} / (\text{cm}^3 \text{s}^{-1})$
266	30	$2,52 \times 10^3$	$2,12 \times 10^{15}$	$1,19 \times 10^{-12}$
267	200	$3,33 \times 10^4$	$1,07 \times 10^{16}$	$3,12 \times 10^{-12}$
267	500	$2,74 \times 10^4$	$5,18 \times 10^{15}$	$5,30 \times 10^{-12}$
267	50	$9,46 \times 10^3$	$7,04 \times 10^{15}$	$1,34 \times 10^{-12}$
267	50	$7,38 \times 10^3$	$5,29 \times 10^{15}$	$1,39 \times 10^{-12}$
267	30	$1,98 \times 10^3$	$1,58 \times 10^{15}$	$1,25 \times 10^{-12}$
267	30	$3,82 \times 10^3$	$3,17 \times 10^{15}$	$1,21 \times 10^{-12}$
267	30	$1,97 \times 10^3$	$1,58 \times 10^{15}$	$1,25 \times 10^{-12}$
267	30	$5,05 \times 10^3$	$4,22 \times 10^{15}$	$1,20 \times 10^{-12}$
268	800	$1,09 \times 10^5$	$1,71 \times 10^{16}$	$6,40 \times 10^{-12}$
268	800	$5,98 \times 10^4$	$1,03 \times 10^{16}$	$5,82 \times 10^{-12}$
268	800	$2,12 \times 10^4$	$3,42 \times 10^{15}$	$6,20 \times 10^{-12}$
268	800	$1,98 \times 10^4$	$3,42 \times 10^{15}$	$5,79 \times 10^{-12}$
268	500	$2,62 \times 10^4$	$4,80 \times 10^{15}$	$5,46 \times 10^{-12}$
268	500	$1,28 \times 10^5$	$2,40 \times 10^{16}$	$5,32 \times 10^{-12}$
268	500	$6,41 \times 10^4$	$1,20 \times 10^{16}$	$5,34 \times 10^{-12}$
268	100	$1,15 \times 10^4$	$5,36 \times 10^{15}$	$2,14 \times 10^{-12}$
268	100	$1,50 \times 10^4$	$7,14 \times 10^{15}$	$2,09 \times 10^{-12}$
268	100	$5,80 \times 10^3$	$2,65 \times 10^{15}$	$2,19 \times 10^{-12}$
268	50	$7,47 \times 10^3$	$5,26 \times 10^{15}$	$1,42 \times 10^{-12}$
268	50	$3,67 \times 10^3$	$2,63 \times 10^{15}$	$1,39 \times 10^{-12}$
268	50	$3,71 \times 10^3$	$2,63 \times 10^{15}$	$1,41 \times 10^{-12}$
268	30	$2,43 \times 10^3$	$2,11 \times 10^{15}$	$1,15 \times 10^{-12}$
268	30	$3,73 \times 10^3$	$3,16 \times 10^{15}$	$1,18 \times 10^{-12}$
269	800	$7,62 \times 10^4$	$1,15 \times 10^{16}$	$6,61 \times 10^{-12}$
269	800	$7,22 \times 10^4$	$1,15 \times 10^{16}$	$6,27 \times 10^{-12}$
269	500	$2,23 \times 10^4$	$4,42 \times 10^{15}$	$5,05 \times 10^{-12}$
269	500	$4,54 \times 10^4$	$8,86 \times 10^{15}$	$5,13 \times 10^{-12}$
269	500	$4,53 \times 10^4$	$8,86 \times 10^{15}$	$5,11 \times 10^{-12}$
269	500	$1,27 \times 10^5$	$2,39 \times 10^{16}$	$5,30 \times 10^{-12}$
269	200	$4,41 \times 10^4$	$1,42 \times 10^{16}$	$3,10 \times 10^{-12}$
269	200	$2,21 \times 10^4$	$7,12 \times 10^{15}$	$3,11 \times 10^{-12}$
269	200	$3,59 \times 10^4$	$1,06 \times 10^{16}$	$3,39 \times 10^{-12}$
269	200	$3,29 \times 10^4$	$1,06 \times 10^{16}$	$3,11 \times 10^{-12}$

T / K	P / mbar	$k_{\text{obs}}^{\text{pseudo}} / \text{s}^{-1}$	$c(\text{NO}) / \text{cm}^{-3}$	$k_{\text{obs}} / (\text{cm}^3 \text{s}^{-1})$
269	200	$1,37 \times 10^4$	$4,27 \times 10^{15}$	$3,21 \times 10^{-12}$
269	100	$4,51 \times 10^3$	$2,14 \times 10^{15}$	$2,11 \times 10^{-12}$
269	100	$5,76 \times 10^3$	$2,65 \times 10^{15}$	$2,17 \times 10^{-12}$
269	100	$1,14 \times 10^4$	$5,29 \times 10^{15}$	$2,15 \times 10^{-12}$
270	800	$1,43 \times 10^5$	$2,30 \times 10^{16}$	$6,20 \times 10^{-12}$
270	800	$2,77 \times 10^4$	$4,60 \times 10^{15}$	$6,02 \times 10^{-12}$
270	500	$6,18 \times 10^4$	$1,19 \times 10^{16}$	$5,20 \times 10^{-12}$
270	200	$1,67 \times 10^4$	$5,28 \times 10^{15}$	$3,16 \times 10^{-12}$
270	50	$3,64 \times 10^3$	$2,61 \times 10^{15}$	$1,39 \times 10^{-12}$
270	50	$7,03 \times 10^3$	$5,21 \times 10^{15}$	$1,35 \times 10^{-12}$
270	50	$3,49 \times 10^3$	$2,61 \times 10^{15}$	$1,34 \times 10^{-12}$
271	800	$2,77 \times 10^4$	$4,57 \times 10^{15}$	$6,06 \times 10^{-12}$
271	500	$1,26 \times 10^5$	$2,38 \times 10^{16}$	$5,32 \times 10^{-12}$
271	500	$2,47 \times 10^4$	$4,75 \times 10^{15}$	$5,21 \times 10^{-12}$
271	200	$1,36 \times 10^4$	$4,69 \times 10^{15}$	$2,89 \times 10^{-12}$
271	200	$2,17 \times 10^4$	$7,08 \times 10^{15}$	$3,07 \times 10^{-12}$
271	200	$8,74 \times 10^4$	$2,83 \times 10^{16}$	$3,09 \times 10^{-12}$
271	30	$1,83 \times 10^3$	$1,56 \times 10^{15}$	$1,17 \times 10^{-12}$
271	30	$1,75 \times 10^3$	$1,56 \times 10^{15}$	$1,12 \times 10^{-12}$
271	30	$3,55 \times 10^3$	$3,12 \times 10^{15}$	$1,14 \times 10^{-12}$
272	800	$8,18 \times 10^4$	$1,37 \times 10^{16}$	$5,96 \times 10^{-12}$
272	800	$1,40 \times 10^5$	$2,28 \times 10^{16}$	$6,13 \times 10^{-12}$
272	100	$6,59 \times 10^3$	$3,14 \times 10^{15}$	$2,10 \times 10^{-12}$
272	100	$3,20 \times 10^3$	$1,57 \times 10^{15}$	$2,04 \times 10^{-12}$
272	30	$2,23 \times 10^3$	$2,07 \times 10^{15}$	$1,08 \times 10^{-12}$
273	200	$9,58 \times 10^3$	$3,13 \times 10^{15}$	$3,07 \times 10^{-12}$
273	100	$2,14 \times 10^4$	$1,05 \times 10^{16}$	$2,03 \times 10^{-12}$
273	100	$1,06 \times 10^4$	$5,26 \times 10^{15}$	$2,01 \times 10^{-12}$
273	100	$1,07 \times 10^4$	$5,21 \times 10^{15}$	$2,06 \times 10^{-12}$
273	100	$6,96 \times 10^3$	$3,51 \times 10^{15}$	$1,98 \times 10^{-12}$
273	50	$4,23 \times 10^3$	$3,44 \times 10^{15}$	$1,23 \times 10^{-12}$
273	30	$4,51 \times 10^3$	$4,14 \times 10^{15}$	$1,09 \times 10^{-12}$
273	30	$3,47 \times 10^3$	$3,10 \times 10^{15}$	$1,12 \times 10^{-12}$
274	500	$6,14 \times 10^4$	$1,17 \times 10^{16}$	$5,23 \times 10^{-12}$

T / K	P / mbar	$k_{\text{obs}}^{\text{pseudo}} / \text{s}^{-1}$	$c(\text{NO}) / \text{cm}^{-3}$	$k_{\text{obs}} / (\text{cm}^3 \text{s}^{-1})$
274	500	$1,23 \times 10^5$	$2,34 \times 10^{16}$	$5,23 \times 10^{-12}$
274	500	$8,90 \times 10^4$	$1,76 \times 10^{16}$	$5,06 \times 10^{-12}$
274	200	$3,18 \times 10^4$	$1,04 \times 10^{16}$	$3,07 \times 10^{-12}$
274	200	$1,89 \times 10^4$	$6,24 \times 10^{15}$	$3,03 \times 10^{-12}$
274	50	$4,23 \times 10^3$	$3,43 \times 10^{15}$	$1,23 \times 10^{-12}$
274	50	$8,38 \times 10^3$	$6,86 \times 10^{15}$	$1,22 \times 10^{-12}$
274	30	$4,42 \times 10^3$	$4,11 \times 10^{15}$	$1,08 \times 10^{-12}$
275	800	$2,01 \times 10^4$	$3,33 \times 10^{15}$	$6,02 \times 10^{-12}$
275	800	$9,71 \times 10^4$	$1,66 \times 10^{16}$	$5,83 \times 10^{-12}$
275	800	$2,03 \times 10^4$	$3,34 \times 10^{15}$	$6,09 \times 10^{-12}$
275	500	$4,35 \times 10^4$	$8,64 \times 10^{15}$	$5,03 \times 10^{-12}$
275	500	$4,30 \times 10^4$	$8,36 \times 10^{15}$	$5,15 \times 10^{-12}$
275	500	$4,12 \times 10^4$	$8,36 \times 10^{15}$	$4,93 \times 10^{-12}$
275	30	$2,17 \times 10^3$	$2,05 \times 10^{15}$	$1,06 \times 10^{-12}$
275	30	$2,17 \times 10^3$	$2,05 \times 10^{15}$	$1,06 \times 10^{-12}$
276	500	$8,06 \times 10^4$	$1,73 \times 10^{16}$	$4,67 \times 10^{-12}$
276	500	$6,64 \times 10^4$	$1,34 \times 10^{16}$	$4,97 \times 10^{-12}$
276	500	$2,47 \times 10^4$	$5,00 \times 10^{15}$	$4,93 \times 10^{-12}$
276	500	$7,00 \times 10^4$	$1,29 \times 10^{16}$	$5,41 \times 10^{-12}$
276	200	$1,36 \times 10^4$	$4,95 \times 10^{15}$	$2,74 \times 10^{-12}$
276	200	$1,44 \times 10^4$	$4,96 \times 10^{15}$	$2,91 \times 10^{-12}$
277	200	$2,94 \times 10^4$	$9,89 \times 10^{15}$	$2,98 \times 10^{-12}$
277	200	$4,16 \times 10^4$	$1,38 \times 10^{16}$	$3,01 \times 10^{-12}$
277	100	$9,51 \times 10^3$	$4,94 \times 10^{15}$	$1,93 \times 10^{-12}$
277	100	$4,90 \times 10^3$	$2,47 \times 10^{15}$	$1,98 \times 10^{-12}$
278	200	$7,76 \times 10^3$	$2,76 \times 10^{15}$	$2,81 \times 10^{-12}$
278	200	$2,06 \times 10^4$	$6,90 \times 10^{15}$	$2,99 \times 10^{-12}$
278	100	$2,47 \times 10^3$	$1,38 \times 10^{15}$	$1,79 \times 10^{-12}$
278	100	$1,29 \times 10^4$	$6,90 \times 10^{15}$	$1,88 \times 10^{-12}$
278	100	$1,37 \times 10^4$	$7,40 \times 10^{15}$	$1,85 \times 10^{-12}$
278	100	$1,91 \times 10^4$	$1,03 \times 10^{16}$	$1,85 \times 10^{-12}$
278	50	$3,96 \times 10^3$	$3,38 \times 10^{15}$	$1,17 \times 10^{-12}$
278	50	$1,71 \times 10^3$	$1,44 \times 10^{15}$	$1,19 \times 10^{-12}$
278	50	$4,01 \times 10^3$	$3,37 \times 10^{15}$	$1,19 \times 10^{-12}$

T / K	P / mbar	$k_{\text{obs}}^{\text{pseudo}} / \text{s}^{-1}$	$c(\text{NO}) / \text{cm}^{-3}$	$k_{\text{obs}} / (\text{cm}^3 \text{s}^{-1})$
278	50	$5,79 \times 10^3$	$4,81 \times 10^{15}$	$1,21 \times 10^{-12}$
278	30	$2,35 \times 10^3$	$2,16 \times 10^{15}$	$1,09 \times 10^{-12}$
278	30	$1,50 \times 10^3$	$1,44 \times 10^{15}$	$1,04 \times 10^{-12}$
278	30	$3,03 \times 10^3$	$2,88 \times 10^{15}$	$1,05 \times 10^{-12}$
279	800	$4,37 \times 10^4$	$7,96 \times 10^{15}$	$5,49 \times 10^{-12}$
279	800	$4,55 \times 10^4$	$7,96 \times 10^{15}$	$5,72 \times 10^{-12}$
279	50	$7,97 \times 10^3$	$6,75 \times 10^{15}$	$1,18 \times 10^{-12}$
279	50	$7,94 \times 10^3$	$6,75 \times 10^{15}$	$1,18 \times 10^{-12}$
279	30	$4,16 \times 10^3$	$4,04 \times 10^{15}$	$1,03 \times 10^{-12}$
279	30	$2,03 \times 10^3$	$2,02 \times 10^{15}$	$1,01 \times 10^{-12}$
279	30	$2,03 \times 10^3$	$2,02 \times 10^{15}$	$1,00 \times 10^{-12}$
280	800	$9,23 \times 10^4$	$1,59 \times 10^{16}$	$5,81 \times 10^{-12}$
280	800	$3,03 \times 10^4$	$4,77 \times 10^{15}$	$6,35 \times 10^{-12}$
280	500	$7,64 \times 10^4$	$1,64 \times 10^{16}$	$4,66 \times 10^{-12}$
280	500	$2,32 \times 10^4$	$4,93 \times 10^{15}$	$4,71 \times 10^{-12}$
280	500	$3,89 \times 10^4$	$8,21 \times 10^{15}$	$4,74 \times 10^{-12}$
280	200	$1,92 \times 10^4$	$6,85 \times 10^{15}$	$2,80 \times 10^{-12}$
280	200	$7,58 \times 10^3$	$2,74 \times 10^{15}$	$2,77 \times 10^{-12}$
280	200	$5,80 \times 10^4$	$2,05 \times 10^{16}$	$2,82 \times 10^{-12}$
281	800	$2,35 \times 10^4$	$4,41 \times 10^{15}$	$5,32 \times 10^{-12}$
281	100	$1,24 \times 10^4$	$6,83 \times 10^{15}$	$1,82 \times 10^{-12}$
281	100	$3,69 \times 10^3$	$2,04 \times 10^{15}$	$1,80 \times 10^{-12}$
281	100	$7,30 \times 10^3$	$4,09 \times 10^{15}$	$1,78 \times 10^{-12}$
282	800	$1,18 \times 10^5$	$2,20 \times 10^{16}$	$5,37 \times 10^{-12}$
282	800	$1,17 \times 10^5$	$2,20 \times 10^{16}$	$5,30 \times 10^{-12}$
282	500	$1,02 \times 10^5$	$2,28 \times 10^{16}$	$4,49 \times 10^{-12}$
282	500	$1,08 \times 10^5$	$2,28 \times 10^{16}$	$4,72 \times 10^{-12}$
282	500	$5,50 \times 10^4$	$1,14 \times 10^{16}$	$4,83 \times 10^{-12}$
283	100	$5,90 \times 10^3$	$3,38 \times 10^{15}$	$1,74 \times 10^{-12}$
283	100	$1,19 \times 10^4$	$6,76 \times 10^{15}$	$1,76 \times 10^{-12}$
283	100	$1,78 \times 10^4$	$1,01 \times 10^{16}$	$1,75 \times 10^{-12}$
283	50	$3,69 \times 10^3$	$3,32 \times 10^{15}$	$1,11 \times 10^{-12}$
283	50	$7,54 \times 10^3$	$6,64 \times 10^{15}$	$1,14 \times 10^{-12}$
283	50	$7,69 \times 10^3$	$6,64 \times 10^{15}$	$1,16 \times 10^{-12}$

T / K	P / mbar	$k_{\text{obs}}^{\text{pseudo}} / \text{s}^{-1}$	$c(\text{NO}) / \text{cm}^{-3}$	$k_{\text{obs}} / (\text{cm}^3 \text{s}^{-1})$
283	30	$4,01 \times 10^3$	$3,99 \times 10^{15}$	$1,00 \times 10^{-12}$
283	30	$3,96 \times 10^3$	$3,99 \times 10^{15}$	$9,92 \times 10^{-13}$
283	30	$1,94 \times 10^3$	$1,99 \times 10^{15}$	$9,74 \times 10^{-13}$
284	500	$3,83 \times 10^4$	$8,37 \times 10^{15}$	$4,57 \times 10^{-12}$
284	500	$7,06 \times 10^4$	$1,67 \times 10^{16}$	$4,22 \times 10^{-12}$
284	500	$3,60 \times 10^4$	$8,37 \times 10^{15}$	$4,30 \times 10^{-12}$
285	800	$1,75 \times 10^4$	$3,22 \times 10^{15}$	$5,45 \times 10^{-12}$
285	800	$8,46 \times 10^4$	$1,61 \times 10^{16}$	$5,26 \times 10^{-12}$
285	800	$1,86 \times 10^4$	$3,22 \times 10^{15}$	$5,77 \times 10^{-12}$
285	200	$1,30 \times 10^4$	$4,99 \times 10^{15}$	$2,60 \times 10^{-12}$
285	200	$1,30 \times 10^4$	$4,99 \times 10^{15}$	$2,61 \times 10^{-12}$
285	30	$1,46 \times 10^3$	$1,48 \times 10^{15}$	$9,87 \times 10^{-13}$
285	30	$1,46 \times 10^3$	$1,48 \times 10^{15}$	$9,87 \times 10^{-13}$
292	650	$3,20 \times 10^4$	$7,61 \times 10^{15}$	$4,21 \times 10^{-12}$
292	650	$6,85 \times 10^4$	$1,52 \times 10^{16}$	$4,50 \times 10^{-12}$
292	650	$5,11 \times 10^4$	$1,07 \times 10^{16}$	$4,80 \times 10^{-12}$
292	500	$2,99 \times 10^4$	$7,76 \times 10^{15}$	$3,85 \times 10^{-12}$
292	500	$1,76 \times 10^4$	$4,65 \times 10^{15}$	$3,78 \times 10^{-12}$
292	500	$3,16 \times 10^4$	$7,76 \times 10^{15}$	$4,08 \times 10^{-12}$
292	340	$1,03 \times 10^4$	$3,16 \times 10^{15}$	$3,27 \times 10^{-12}$
292	340	$2,52 \times 10^4$	$7,38 \times 10^{15}$	$3,42 \times 10^{-12}$
292	340	$3,66 \times 10^4$	$1,05 \times 10^{16}$	$3,48 \times 10^{-12}$
292	150	$9,01 \times 10^3$	$4,50 \times 10^{15}$	$2,00 \times 10^{-12}$
292	150	$1,83 \times 10^4$	$9,01 \times 10^{15}$	$2,03 \times 10^{-12}$
292	150	$1,38 \times 10^4$	$6,76 \times 10^{15}$	$2,05 \times 10^{-12}$
292	75	$8,37 \times 10^3$	$6,55 \times 10^{15}$	$1,28 \times 10^{-12}$
292	75	$4,17 \times 10^3$	$3,28 \times 10^{15}$	$1,27 \times 10^{-12}$
292	75	$5,87 \times 10^3$	$4,59 \times 10^{15}$	$1,28 \times 10^{-12}$
293	800	$3,23 \times 10^4$	$6,85 \times 10^{15}$	$4,72 \times 10^{-12}$
293	800	$1,41 \times 10^4$	$2,59 \times 10^{15}$	$5,44 \times 10^{-12}$
293	800	$3,38 \times 10^4$	$6,49 \times 10^{15}$	$5,21 \times 10^{-12}$
293	800	$1,34 \times 10^4$	$2,59 \times 10^{15}$	$5,17 \times 10^{-12}$
293	800	$8,95 \times 10^4$	$1,88 \times 10^{16}$	$4,77 \times 10^{-12}$
293	800	$2,18 \times 10^4$	$4,69 \times 10^{15}$	$4,65 \times 10^{-12}$

T / K	P / mbar	$k_{\text{obs}}^{\text{pseudo}} / \text{s}^{-1}$	$c(\text{NO}) / \text{cm}^{-3}$	$k_{\text{obs}} / (\text{cm}^3 \text{s}^{-1})$
293	800	$4,40 \times 10^4$	$9,38 \times 10^{15}$	$4,69 \times 10^{-12}$
293	800	$7,19 \times 10^4$	$1,30 \times 10^{16}$	$5,54 \times 10^{-12}$
293	800	$2,25 \times 10^4$	$4,23 \times 10^{15}$	$5,32 \times 10^{-12}$
293	800	$2,15 \times 10^4$	$4,23 \times 10^{15}$	$5,09 \times 10^{-12}$
293	800	$5,08 \times 10^4$	$9,83 \times 10^{15}$	$5,17 \times 10^{-12}$
293	800	$3,31 \times 10^4$	$6,85 \times 10^{15}$	$4,84 \times 10^{-12}$
293	800	$5,96 \times 10^4$	$1,26 \times 10^{16}$	$4,74 \times 10^{-12}$
293	800	$5,47 \times 10^4$	$1,06 \times 10^{16}$	$5,18 \times 10^{-12}$
293	800	$2,10 \times 10^4$	$4,23 \times 10^{15}$	$4,97 \times 10^{-12}$
293	800	$1,11 \times 10^5$	$2,11 \times 10^{16}$	$5,28 \times 10^{-12}$
293	500	$9,35 \times 10^4$	$2,19 \times 10^{16}$	$4,28 \times 10^{-12}$
293	500	$1,84 \times 10^4$	$4,37 \times 10^{15}$	$4,20 \times 10^{-12}$
293	500	$4,88 \times 10^4$	$1,09 \times 10^{16}$	$4,47 \times 10^{-12}$
293	500	$4,28 \times 10^4$	$1,09 \times 10^{16}$	$3,92 \times 10^{-12}$
293	500	$2,00 \times 10^4$	$4,87 \times 10^{15}$	$4,09 \times 10^{-12}$
293	500	$4,39 \times 10^4$	$1,17 \times 10^{16}$	$3,76 \times 10^{-12}$
293	500	$6,61 \times 10^4$	$1,62 \times 10^{16}$	$4,07 \times 10^{-12}$
293	500	$6,34 \times 10^4$	$1,62 \times 10^{16}$	$3,90 \times 10^{-12}$
293	500	$6,59 \times 10^4$	$1,62 \times 10^{16}$	$4,06 \times 10^{-12}$
293	500	$3,35 \times 10^4$	$8,12 \times 10^{15}$	$4,12 \times 10^{-12}$
293	500	$3,18 \times 10^4$	$7,85 \times 10^{15}$	$4,05 \times 10^{-12}$
293	500	$1,17 \times 10^4$	$2,66 \times 10^{15}$	$4,39 \times 10^{-12}$
293	500	$2,00 \times 10^4$	$4,23 \times 10^{15}$	$4,72 \times 10^{-12}$
293	500	$1,15 \times 10^4$	$2,68 \times 10^{15}$	$4,30 \times 10^{-12}$
293	500	$1,16 \times 10^4$	$2,68 \times 10^{15}$	$4,34 \times 10^{-12}$
293	500	$2,94 \times 10^4$	$6,65 \times 10^{15}$	$4,41 \times 10^{-12}$
293	500	$4,28 \times 10^4$	$1,09 \times 10^{16}$	$3,92 \times 10^{-12}$
293	500	$2,55 \times 10^4$	$6,65 \times 10^{15}$	$3,83 \times 10^{-12}$
293	500	$5,80 \times 10^4$	$1,34 \times 10^{16}$	$4,33 \times 10^{-12}$
293	500	$2,88 \times 10^4$	$6,71 \times 10^{15}$	$4,30 \times 10^{-12}$
293	500	$2,81 \times 10^4$	$6,71 \times 10^{15}$	$4,19 \times 10^{-12}$
293	500	$2,03 \times 10^4$	$4,87 \times 10^{15}$	$4,17 \times 10^{-12}$
293	500	$7,12 \times 10^4$	$1,79 \times 10^{16}$	$3,98 \times 10^{-12}$
293	500	$3,03 \times 10^4$	$6,65 \times 10^{15}$	$4,56 \times 10^{-12}$

T / K	P / mbar	$k_{\text{obs}}^{\text{pseudo}} / \text{s}^{-1}$	$c(\text{NO}) / \text{cm}^{-3}$	$k_{\text{obs}} / (\text{cm}^3 \text{s}^{-1})$
293	500	$2,79 \times 10^4$	$6,65 \times 10^{15}$	$4,19 \times 10^{-12}$
293	500	$3,05 \times 10^4$	$6,71 \times 10^{15}$	$4,55 \times 10^{-12}$
293	500	$2,65 \times 10^4$	$6,65 \times 10^{15}$	$3,98 \times 10^{-12}$
293	200	$1,45 \times 10^4$	$5,99 \times 10^{15}$	$2,42 \times 10^{-12}$
293	200	$1,11 \times 10^4$	$4,86 \times 10^{15}$	$2,28 \times 10^{-12}$
293	200	$6,76 \times 10^3$	$2,91 \times 10^{15}$	$2,32 \times 10^{-12}$
293	200	$2,24 \times 10^4$	$9,71 \times 10^{15}$	$2,31 \times 10^{-12}$
293	200	$9,67 \times 10^3$	$3,99 \times 10^{15}$	$2,42 \times 10^{-12}$
293	200	$1,96 \times 10^4$	$7,98 \times 10^{15}$	$2,46 \times 10^{-12}$
293	200	$9,43 \times 10^3$	$3,99 \times 10^{15}$	$2,36 \times 10^{-12}$
293	200	$3,12 \times 10^4$	$1,30 \times 10^{16}$	$2,40 \times 10^{-12}$
293	200	$6,22 \times 10^3$	$2,40 \times 10^{15}$	$2,59 \times 10^{-12}$
293	200	$2,51 \times 10^4$	$9,75 \times 10^{15}$	$2,57 \times 10^{-12}$
293	200	$1,51 \times 10^4$	$6,50 \times 10^{15}$	$2,32 \times 10^{-12}$
293	200	$6,49 \times 10^3$	$2,66 \times 10^{15}$	$2,44 \times 10^{-12}$
293	200	$2,40 \times 10^4$	$9,75 \times 10^{15}$	$2,46 \times 10^{-12}$
293	200	$2,33 \times 10^4$	$9,13 \times 10^{15}$	$2,55 \times 10^{-12}$
293	200	$1,12 \times 10^4$	$4,56 \times 10^{15}$	$2,45 \times 10^{-12}$
293	100	$5,02 \times 10^3$	$3,25 \times 10^{15}$	$1,54 \times 10^{-12}$
293	100	$6,02 \times 10^3$	$3,99 \times 10^{15}$	$1,51 \times 10^{-12}$
293	100	$3,56 \times 10^3$	$2,28 \times 10^{15}$	$1,56 \times 10^{-12}$
293	100	$9,70 \times 10^3$	$5,99 \times 10^{15}$	$1,62 \times 10^{-12}$
293	100	$1,12 \times 10^4$	$7,29 \times 10^{15}$	$1,54 \times 10^{-12}$
293	100	$7,72 \times 10^3$	$4,86 \times 10^{15}$	$1,59 \times 10^{-12}$
293	100	$1,53 \times 10^4$	$9,13 \times 10^{15}$	$1,67 \times 10^{-12}$
293	100	$1,50 \times 10^4$	$9,75 \times 10^{15}$	$1,54 \times 10^{-12}$
293	100	$7,46 \times 10^3$	$4,88 \times 10^{15}$	$1,53 \times 10^{-12}$
293	100	$7,86 \times 10^3$	$4,56 \times 10^{15}$	$1,72 \times 10^{-12}$
293	100	$3,76 \times 10^3$	$2,43 \times 10^{15}$	$1,55 \times 10^{-12}$
293	100	$2,98 \times 10^3$	$2,00 \times 10^{15}$	$1,49 \times 10^{-12}$
293	50	$2,88 \times 10^3$	$2,92 \times 10^{15}$	$9,85 \times 10^{-13}$
293	50	$1,80 \times 10^3$	$1,94 \times 10^{15}$	$9,26 \times 10^{-13}$
293	50	$3,78 \times 10^3$	$3,89 \times 10^{15}$	$9,72 \times 10^{-13}$
293	50	$4,61 \times 10^3$	$4,81 \times 10^{15}$	$9,58 \times 10^{-13}$

T / K	P / mbar	$k_{\text{obs}}^{\text{pseudo}} / \text{s}^{-1}$	$c(\text{NO}) / \text{cm}^{-3}$	$k_{\text{obs}} / (\text{cm}^3 \text{s}^{-1})$
293	50	$1,40 \times 10^3$	$1,44 \times 10^{15}$	$9,69 \times 10^{-13}$
293	50	$5,01 \times 10^3$	$4,49 \times 10^{15}$	$1,11 \times 10^{-12}$
293	50	$2,34 \times 10^3$	$2,40 \times 10^{15}$	$9,71 \times 10^{-13}$
293	50	$2,42 \times 10^3$	$2,25 \times 10^{15}$	$1,08 \times 10^{-12}$
293	50	$1,59 \times 10^3$	$1,50 \times 10^{15}$	$1,06 \times 10^{-12}$
293	50	$3,02 \times 10^3$	$3,17 \times 10^{15}$	$9,53 \times 10^{-13}$
293	50	$4,47 \times 10^3$	$4,75 \times 10^{15}$	$9,40 \times 10^{-13}$
293	50	$6,06 \times 10^3$	$6,34 \times 10^{15}$	$9,56 \times 10^{-13}$
293	30	$9,05 \times 10^2$	$1,17 \times 10^{15}$	$7,75 \times 10^{-13}$
293	30	$3,39 \times 10^3$	$3,80 \times 10^{15}$	$8,92 \times 10^{-13}$
293	30	$2,01 \times 10^3$	$2,33 \times 10^{15}$	$8,60 \times 10^{-13}$
293	30	$1,45 \times 10^3$	$1,75 \times 10^{15}$	$8,29 \times 10^{-13}$
293	30	$1,56 \times 10^3$	$1,90 \times 10^{15}$	$8,22 \times 10^{-13}$
293	30	$2,40 \times 10^3$	$2,85 \times 10^{15}$	$8,41 \times 10^{-13}$
293	30	$1,15 \times 10^3$	$1,31 \times 10^{15}$	$8,81 \times 10^{-13}$
293	30	$1,73 \times 10^3$	$1,87 \times 10^{15}$	$9,21 \times 10^{-13}$
293	30	$2,40 \times 10^3$	$2,61 \times 10^{15}$	$9,18 \times 10^{-13}$
293	15,8	$7,67 \times 10^2$	$1,17 \times 10^{15}$	$6,55 \times 10^{-13}$
293	15,8	$7,32 \times 10^2$	$1,17 \times 10^{15}$	$6,25 \times 10^{-13}$
293	15,6	$3,77 \times 10^2$	$5,78 \times 10^{14}$	$6,53 \times 10^{-13}$
293	15	$9,96 \times 10^2$	$1,77 \times 10^{15}$	$5,63 \times 10^{-13}$
293	15	$4,72 \times 10^2$	$8,84 \times 10^{14}$	$5,34 \times 10^{-13}$
293	15	$9,99 \times 10^2$	$1,77 \times 10^{15}$	$5,65 \times 10^{-13}$
293	10	$5,32 \times 10^2$	$1,06 \times 10^{15}$	$5,04 \times 10^{-13}$
293	10	$3,29 \times 10^2$	$6,48 \times 10^{14}$	$5,08 \times 10^{-13}$
293	10	$3,75 \times 10^2$	$6,48 \times 10^{14}$	$5,79 \times 10^{-13}$
293	10	$5,38 \times 10^2$	$1,06 \times 10^{15}$	$5,10 \times 10^{-13}$

Tabelle 9.5: Experimentelle Bedingungen für Drücke > 1 bar und Geschwindigkeitskonstanten aus der Anpassung des monoexponentiellen Zeitgesetzes (Gl. 7.1) an die experimentellen Intensitäts-Zeit-Profile.

T / K	P / mbar	$k_{\text{obs}}^{\text{pseudo}} / \text{s}^{-1}$	$c(\text{NO}) / \text{cm}^{-3}$	$k_{\text{obs}} / (\text{cm}^3 \text{s}^{-1})$
293	49200	$1,07 \times 10^6$	$1,42 \times 10^{17}$	$7,50 \times 10^{-12}$
293	49200	$1,06 \times 10^6$	$1,42 \times 10^{17}$	$7,41 \times 10^{-12}$
293	49100	$1,01 \times 10^6$	$1,42 \times 10^{17}$	$7,10 \times 10^{-12}$
293	49100	$9,69 \times 10^5$	$1,42 \times 10^{17}$	$6,82 \times 10^{-12}$
293	49000	$1,01 \times 10^6$	$1,42 \times 10^{17}$	$7,12 \times 10^{-12}$
293	48800	$1,07 \times 10^6$	$1,41 \times 10^{17}$	$7,55 \times 10^{-12}$
293	48800	$1,03 \times 10^6$	$1,41 \times 10^{17}$	$7,32 \times 10^{-12}$
293	48800	$1,30 \times 10^6$	$1,76 \times 10^{17}$	$7,36 \times 10^{-12}$
293	48700	$1,27 \times 10^6$	$1,76 \times 10^{17}$	$7,21 \times 10^{-12}$
293	48600	$9,61 \times 10^5$	$1,41 \times 10^{17}$	$6,83 \times 10^{-12}$
293	48600	$1,56 \times 10^6$	$1,76 \times 10^{17}$	$8,91 \times 10^{-12}$
293	48600	$1,28 \times 10^6$	$1,76 \times 10^{17}$	$7,29 \times 10^{-12}$
293	48500	$1,01 \times 10^6$	$1,40 \times 10^{17}$	$7,16 \times 10^{-12}$
293	48500	$1,42 \times 10^6$	$1,75 \times 10^{17}$	$8,12 \times 10^{-12}$
293	48500	$1,37 \times 10^6$	$1,75 \times 10^{17}$	$7,81 \times 10^{-12}$
293	48500	$9,92 \times 10^5$	$1,40 \times 10^{17}$	$7,07 \times 10^{-12}$
293	48400	$1,35 \times 10^6$	$1,75 \times 10^{17}$	$7,71 \times 10^{-12}$
293	48400	$9,26 \times 10^5$	$1,40 \times 10^{17}$	$6,61 \times 10^{-12}$
293	48300	$1,05 \times 10^6$	$1,40 \times 10^{17}$	$7,52 \times 10^{-12}$
293	29900	$7,14 \times 10^5$	$9,86 \times 10^{16}$	$7,24 \times 10^{-12}$
293	29800	$6,95 \times 10^5$	$9,83 \times 10^{16}$	$7,08 \times 10^{-12}$
293	29700	$6,89 \times 10^5$	$9,79 \times 10^{16}$	$7,04 \times 10^{-12}$
293	29300	$6,39 \times 10^5$	$9,66 \times 10^{16}$	$6,61 \times 10^{-12}$
293	29200	$6,22 \times 10^5$	$9,63 \times 10^{16}$	$6,46 \times 10^{-12}$
293	27400	$5,82 \times 10^5$	$9,03 \times 10^{16}$	$6,44 \times 10^{-12}$
293	27200	$5,60 \times 10^5$	$8,97 \times 10^{16}$	$6,25 \times 10^{-12}$
293	27100	$6,18 \times 10^5$	$8,94 \times 10^{16}$	$6,91 \times 10^{-12}$
293	27000	$6,37 \times 10^5$	$8,90 \times 10^{16}$	$7,16 \times 10^{-12}$
293	26900	$6,48 \times 10^5$	$8,87 \times 10^{16}$	$7,31 \times 10^{-12}$

T / K	P / mbar	$k_{\text{obs}}^{\text{pseudo}} / \text{s}^{-1}$	$c(\text{NO}) / \text{cm}^{-3}$	$k_{\text{obs}} / (\text{cm}^3 \text{s}^{-1})$
293	26800	$6,36 \times 10^5$	$8,84 \times 10^{16}$	$7,20 \times 10^{-12}$
293	26700	$5,53 \times 10^5$	$8,80 \times 10^{16}$	$6,28 \times 10^{-12}$
293	26700	$6,75 \times 10^5$	$8,80 \times 10^{16}$	$7,66 \times 10^{-12}$
293	26500	$6,19 \times 10^5$	$8,74 \times 10^{16}$	$7,08 \times 10^{-12}$
293	26200	$6,75 \times 10^5$	$8,64 \times 10^{16}$	$7,81 \times 10^{-12}$
293	26100	$6,40 \times 10^5$	$8,61 \times 10^{16}$	$7,43 \times 10^{-12}$
293	26100	$5,08 \times 10^5$	$8,61 \times 10^{16}$	$5,90 \times 10^{-12}$
293	25900	$5,79 \times 10^5$	$8,54 \times 10^{16}$	$6,78 \times 10^{-12}$
293	25800	$4,58 \times 10^5$	$8,51 \times 10^{16}$	$5,39 \times 10^{-12}$
293	25800	$5,70 \times 10^5$	$8,51 \times 10^{16}$	$6,70 \times 10^{-12}$
293	25600	$7,15 \times 10^5$	$8,44 \times 10^{16}$	$8,47 \times 10^{-12}$
293	25600	$6,41 \times 10^5$	$8,44 \times 10^{16}$	$7,60 \times 10^{-12}$
293	25500	$6,15 \times 10^5$	$8,41 \times 10^{16}$	$7,32 \times 10^{-12}$
293	25400	$6,26 \times 10^5$	$8,38 \times 10^{16}$	$7,47 \times 10^{-12}$
293	25400	$6,02 \times 10^5$	$8,38 \times 10^{16}$	$7,19 \times 10^{-12}$
293	25300	$6,01 \times 10^5$	$8,34 \times 10^{16}$	$7,21 \times 10^{-12}$
293	25200	$7,02 \times 10^5$	$8,31 \times 10^{16}$	$8,45 \times 10^{-12}$
293	24600	$5,81 \times 10^5$	$8,11 \times 10^{16}$	$7,16 \times 10^{-12}$
293	24600	$4,97 \times 10^5$	$8,11 \times 10^{16}$	$6,13 \times 10^{-12}$
293	24100	$6,33 \times 10^5$	$7,95 \times 10^{16}$	$7,97 \times 10^{-12}$
293	24000	$5,95 \times 10^5$	$7,91 \times 10^{16}$	$7,52 \times 10^{-12}$
293	24000	$6,11 \times 10^5$	$7,91 \times 10^{16}$	$7,72 \times 10^{-12}$
293	23900	$5,99 \times 10^5$	$7,88 \times 10^{16}$	$7,60 \times 10^{-12}$
293	23900	$6,16 \times 10^5$	$7,88 \times 10^{16}$	$7,82 \times 10^{-12}$
293	23800	$4,46 \times 10^5$	$6,95 \times 10^{16}$	$6,42 \times 10^{-12}$
293	23800	$5,90 \times 10^5$	$7,85 \times 10^{16}$	$7,52 \times 10^{-12}$
293	23700	$4,25 \times 10^5$	$6,92 \times 10^{16}$	$6,14 \times 10^{-12}$
293	23500	$4,57 \times 10^5$	$6,86 \times 10^{16}$	$6,65 \times 10^{-12}$
293	23400	$4,69 \times 10^5$	$6,83 \times 10^{16}$	$6,86 \times 10^{-12}$
293	23400	$5,61 \times 10^5$	$7,72 \times 10^{16}$	$7,27 \times 10^{-12}$
293	23300	$5,46 \times 10^5$	$7,68 \times 10^{16}$	$7,10 \times 10^{-12}$
293	23300	$5,09 \times 10^5$	$6,80 \times 10^{16}$	$7,49 \times 10^{-12}$
293	23200	$4,67 \times 10^5$	$6,78 \times 10^{16}$	$6,89 \times 10^{-12}$
293	23200	$5,23 \times 10^5$	$7,65 \times 10^{16}$	$6,83 \times 10^{-12}$

T / K	P / mbar	$k_{\text{obs}}^{\text{pseudo}} / \text{s}^{-1}$	$c(\text{NO}) / \text{cm}^{-3}$	$k_{\text{obs}} / (\text{cm}^3 \text{s}^{-1})$
293	23100	$5,29 \times 10^5$	$7,62 \times 10^{16}$	$6,95 \times 10^{-12}$
293	23100	$5,84 \times 10^5$	$7,62 \times 10^{16}$	$7,67 \times 10^{-12}$
293	23000	$5,40 \times 10^5$	$7,58 \times 10^{16}$	$7,12 \times 10^{-12}$
293	23000	$4,63 \times 10^5$	$6,72 \times 10^{16}$	$6,89 \times 10^{-12}$
293	23000	$5,07 \times 10^5$	$7,58 \times 10^{16}$	$6,68 \times 10^{-12}$
293	22900	$5,35 \times 10^5$	$6,69 \times 10^{16}$	$8,01 \times 10^{-12}$
293	22900	$5,27 \times 10^5$	$7,55 \times 10^{16}$	$6,98 \times 10^{-12}$
293	22300	$4,94 \times 10^5$	$7,35 \times 10^{16}$	$6,72 \times 10^{-12}$
293	22200	$4,45 \times 10^5$	$6,48 \times 10^{16}$	$6,87 \times 10^{-12}$
293	22200	$4,85 \times 10^5$	$7,32 \times 10^{16}$	$6,62 \times 10^{-12}$
293	22200	$4,85 \times 10^5$	$7,32 \times 10^{16}$	$6,62 \times 10^{-12}$
293	22100	$4,73 \times 10^5$	$6,45 \times 10^{16}$	$7,33 \times 10^{-12}$
293	22100	$5,00 \times 10^5$	$7,29 \times 10^{16}$	$6,87 \times 10^{-12}$
293	22100	$4,77 \times 10^5$	$7,29 \times 10^{16}$	$6,55 \times 10^{-12}$
293	22000	$4,97 \times 10^5$	$7,25 \times 10^{16}$	$6,86 \times 10^{-12}$
293	22000	$4,40 \times 10^5$	$6,43 \times 10^{16}$	$6,85 \times 10^{-12}$
293	21900	$4,22 \times 10^5$	$6,40 \times 10^{16}$	$6,59 \times 10^{-12}$
293	21800	$4,44 \times 10^5$	$6,37 \times 10^{16}$	$6,97 \times 10^{-12}$
293	21800	$4,12 \times 10^5$	$6,37 \times 10^{16}$	$6,47 \times 10^{-12}$
293	21700	$4,59 \times 10^5$	$6,34 \times 10^{16}$	$7,25 \times 10^{-12}$
293	21500	$3,95 \times 10^5$	$6,28 \times 10^{16}$	$6,29 \times 10^{-12}$
293	21500	$4,41 \times 10^5$	$6,28 \times 10^{16}$	$7,02 \times 10^{-12}$
293	21500	$4,55 \times 10^5$	$6,28 \times 10^{16}$	$7,25 \times 10^{-12}$
293	21400	$4,36 \times 10^5$	$6,25 \times 10^{16}$	$6,98 \times 10^{-12}$
293	21300	$4,11 \times 10^5$	$6,22 \times 10^{16}$	$6,61 \times 10^{-12}$
293	21200	$4,50 \times 10^5$	$6,19 \times 10^{16}$	$7,27 \times 10^{-12}$
293	21100	$4,80 \times 10^5$	$6,16 \times 10^{16}$	$7,79 \times 10^{-12}$
293	21000	$4,45 \times 10^5$	$6,13 \times 10^{16}$	$7,26 \times 10^{-12}$
293	21000	$4,09 \times 10^5$	$6,13 \times 10^{16}$	$6,67 \times 10^{-12}$
293	20900	$3,74 \times 10^5$	$6,10 \times 10^{16}$	$6,13 \times 10^{-12}$
293	20900	$3,93 \times 10^5$	$6,10 \times 10^{16}$	$6,44 \times 10^{-12}$
293	20800	$4,10 \times 10^5$	$6,07 \times 10^{16}$	$6,75 \times 10^{-12}$
293	19100	$3,89 \times 10^5$	$5,58 \times 10^{16}$	$6,97 \times 10^{-12}$
293	19100	$3,70 \times 10^5$	$5,58 \times 10^{16}$	$6,64 \times 10^{-12}$

T / K	P / mbar	$k_{\text{obs}}^{\text{pseudo}} / \text{s}^{-1}$	$c(\text{NO}) / \text{cm}^{-3}$	$k_{\text{obs}} / (\text{cm}^3 \text{s}^{-1})$
293	19000	$3,77 \times 10^5$	$5,55 \times 10^{16}$	$6,79 \times 10^{-12}$
293	18900	$4,29 \times 10^5$	$6,23 \times 10^{16}$	$6,88 \times 10^{-12}$
293	18900	$4,15 \times 10^5$	$6,23 \times 10^{16}$	$6,65 \times 10^{-12}$
293	18900	$4,17 \times 10^5$	$6,23 \times 10^{16}$	$6,69 \times 10^{-12}$
293	18900	$3,86 \times 10^5$	$6,23 \times 10^{16}$	$6,19 \times 10^{-12}$
293	18900	$3,79 \times 10^5$	$5,52 \times 10^{16}$	$6,87 \times 10^{-12}$
293	18800	$3,92 \times 10^5$	$5,49 \times 10^{16}$	$7,14 \times 10^{-12}$
293	18700	$4,05 \times 10^5$	$6,17 \times 10^{16}$	$6,57 \times 10^{-12}$
293	18700	$3,92 \times 10^5$	$5,46 \times 10^{16}$	$7,17 \times 10^{-12}$
293	18300	$3,51 \times 10^5$	$5,34 \times 10^{16}$	$6,57 \times 10^{-12}$
293	18200	$3,63 \times 10^5$	$5,32 \times 10^{16}$	$6,82 \times 10^{-12}$
293	18100	$3,61 \times 10^5$	$5,29 \times 10^{16}$	$6,83 \times 10^{-12}$
293	18000	$3,82 \times 10^5$	$5,26 \times 10^{16}$	$7,28 \times 10^{-12}$
293	17900	$3,16 \times 10^5$	$5,23 \times 10^{16}$	$6,04 \times 10^{-12}$
293	17800	$3,45 \times 10^5$	$5,20 \times 10^{16}$	$6,65 \times 10^{-12}$
293	17700	$3,91 \times 10^5$	$5,17 \times 10^{16}$	$7,57 \times 10^{-12}$
293	17200	$3,57 \times 10^5$	$5,02 \times 10^{16}$	$7,11 \times 10^{-12}$
293	17100	$3,41 \times 10^5$	$4,99 \times 10^{16}$	$6,82 \times 10^{-12}$
293	17000	$3,20 \times 10^5$	$4,96 \times 10^{16}$	$6,44 \times 10^{-12}$
293	16900	$3,21 \times 10^5$	$4,94 \times 10^{16}$	$6,50 \times 10^{-12}$
293	15300	$3,33 \times 10^5$	$5,04 \times 10^{16}$	$6,61 \times 10^{-12}$
293	15200	$3,53 \times 10^5$	$5,01 \times 10^{16}$	$7,05 \times 10^{-12}$
293	15200	$3,43 \times 10^5$	$5,01 \times 10^{16}$	$6,84 \times 10^{-12}$
293	15100	$3,22 \times 10^5$	$4,98 \times 10^{16}$	$6,47 \times 10^{-12}$
293	15100	$3,23 \times 10^5$	$4,98 \times 10^{16}$	$6,49 \times 10^{-12}$
293	14900	$3,08 \times 10^5$	$4,91 \times 10^{16}$	$6,26 \times 10^{-12}$
293	12800	$2,66 \times 10^5$	$3,74 \times 10^{16}$	$7,13 \times 10^{-12}$
293	12700	$2,43 \times 10^5$	$3,71 \times 10^{16}$	$6,54 \times 10^{-12}$
293	12700	$2,65 \times 10^5$	$3,71 \times 10^{16}$	$7,16 \times 10^{-12}$
293	12500	$2,63 \times 10^5$	$4,12 \times 10^{16}$	$6,38 \times 10^{-12}$
293	12500	$2,74 \times 10^5$	$4,12 \times 10^{16}$	$6,65 \times 10^{-12}$
293	12500	$2,80 \times 10^5$	$4,12 \times 10^{16}$	$6,79 \times 10^{-12}$
293	12400	$2,59 \times 10^5$	$4,09 \times 10^{16}$	$6,34 \times 10^{-12}$
293	12300	$2,59 \times 10^5$	$4,06 \times 10^{16}$	$6,38 \times 10^{-12}$

T / K	P / mbar	$k_{\text{obs}}^{\text{pseudo}} / \text{s}^{-1}$	$c(\text{NO}) / \text{cm}^{-3}$	$k_{\text{obs}} / (\text{cm}^3 \text{s}^{-1})$
293	10500	$2,21 \times 10^5$	$3,07 \times 10^{16}$	$7,21 \times 10^{-12}$
293	10500	$2,11 \times 10^5$	$3,07 \times 10^{16}$	$6,89 \times 10^{-12}$
293	10400	$2,03 \times 10^5$	$3,04 \times 10^{16}$	$6,69 \times 10^{-12}$
293	10400	$2,02 \times 10^5$	$3,04 \times 10^{16}$	$6,65 \times 10^{-12}$
293	9700	$2,18 \times 10^5$	$3,20 \times 10^{16}$	$6,81 \times 10^{-12}$
293	9600	$2,10 \times 10^5$	$3,17 \times 10^{16}$	$6,64 \times 10^{-12}$
293	9600	$2,16 \times 10^5$	$3,17 \times 10^{16}$	$6,83 \times 10^{-12}$
293	9600	$2,00 \times 10^5$	$3,17 \times 10^{16}$	$6,32 \times 10^{-12}$
293	9500	$2,07 \times 10^5$	$3,13 \times 10^{16}$	$6,62 \times 10^{-12}$
293	7600	$1,61 \times 10^5$	$2,51 \times 10^{16}$	$6,43 \times 10^{-12}$
293	7600	$1,67 \times 10^5$	$2,51 \times 10^{16}$	$6,67 \times 10^{-12}$
293	7500	$1,68 \times 10^5$	$2,47 \times 10^{16}$	$6,78 \times 10^{-12}$
293	7500	$1,39 \times 10^5$	$2,19 \times 10^{16}$	$6,33 \times 10^{-12}$
293	7500	$1,38 \times 10^5$	$2,19 \times 10^{16}$	$6,31 \times 10^{-12}$
293	7500	$1,66 \times 10^5$	$2,47 \times 10^{16}$	$6,71 \times 10^{-12}$
293	7400	$1,62 \times 10^5$	$2,44 \times 10^{16}$	$6,66 \times 10^{-12}$
293	7400	$1,43 \times 10^5$	$2,16 \times 10^{16}$	$6,60 \times 10^{-12}$
293	7400	$1,38 \times 10^5$	$2,16 \times 10^{16}$	$6,38 \times 10^{-12}$
293	7300	$1,50 \times 10^5$	$2,13 \times 10^{16}$	$7,03 \times 10^{-12}$
293	7200	$1,51 \times 10^5$	$2,10 \times 10^{16}$	$7,18 \times 10^{-12}$
293	6100	$1,37 \times 10^5$	$2,01 \times 10^{16}$	$6,82 \times 10^{-12}$
293	6100	$1,37 \times 10^5$	$2,01 \times 10^{16}$	$6,82 \times 10^{-12}$
293	6000	$1,32 \times 10^5$	$1,98 \times 10^{16}$	$6,67 \times 10^{-12}$
293	5900	$1,27 \times 10^5$	$1,95 \times 10^{16}$	$6,53 \times 10^{-12}$
293	5300	$1,09 \times 10^5$	$1,55 \times 10^{16}$	$7,07 \times 10^{-12}$
293	5300	$1,01 \times 10^5$	$1,55 \times 10^{16}$	$6,52 \times 10^{-12}$
293	5200	$1,06 \times 10^5$	$1,52 \times 10^{16}$	$6,95 \times 10^{-12}$
293	5200	$1,02 \times 10^5$	$1,52 \times 10^{16}$	$6,73 \times 10^{-12}$
293	5100	$9,91 \times 10^4$	$1,49 \times 10^{16}$	$6,65 \times 10^{-12}$
293	3700	$6,88 \times 10^4$	$1,08 \times 10^{16}$	$6,37 \times 10^{-12}$
293	3600	$7,70 \times 10^4$	$1,05 \times 10^{16}$	$7,32 \times 10^{-12}$
293	3600	$7,47 \times 10^4$	$1,05 \times 10^{16}$	$7,11 \times 10^{-12}$
293	3500	$6,43 \times 10^4$	$1,02 \times 10^{16}$	$6,30 \times 10^{-12}$
293	3500	$6,32 \times 10^4$	$1,02 \times 10^{16}$	$6,19 \times 10^{-12}$

T / K	P / mbar	$k_{\text{obs}}^{\text{pseudo}} / \text{s}^{-1}$	$c(\text{NO}) / \text{cm}^{-3}$	$k_{\text{obs}} / (\text{cm}^3 \text{s}^{-1})$
293	3400	$6,46 \times 10^4$	$9,93 \times 10^{15}$	$6,50 \times 10^{-12}$
293	2600	$4,78 \times 10^4$	$7,59 \times 10^{15}$	$6,30 \times 10^{-12}$
293	2600	$5,17 \times 10^4$	$7,59 \times 10^{15}$	$6,81 \times 10^{-12}$
293	2500	$4,97 \times 10^4$	$7,30 \times 10^{15}$	$6,80 \times 10^{-12}$
293	2400	$4,74 \times 10^4$	$7,01 \times 10^{15}$	$6,76 \times 10^{-12}$
293	2300	$4,37 \times 10^4$	$6,72 \times 10^{15}$	$6,50 \times 10^{-12}$
293	2300	$4,59 \times 10^4$	$6,72 \times 10^{15}$	$6,83 \times 10^{-12}$
293	2200	$4,37 \times 10^4$	$6,43 \times 10^{15}$	$6,80 \times 10^{-12}$
293	2200	$4,19 \times 10^4$	$6,43 \times 10^{15}$	$6,51 \times 10^{-12}$
293	2100	$3,96 \times 10^4$	$6,13 \times 10^{15}$	$6,45 \times 10^{-12}$
361	34400	$6,86 \times 10^5$	$9,06 \times 10^{16}$	$7,57 \times 10^{-12}$
361	34400	$6,72 \times 10^5$	$9,07 \times 10^{16}$	$7,41 \times 10^{-12}$
361	26600	$5,30 \times 10^5$	$7,02 \times 10^{16}$	$7,56 \times 10^{-12}$
361	26600	$5,14 \times 10^5$	$7,01 \times 10^{16}$	$7,33 \times 10^{-12}$
361	4400	$8,02 \times 10^4$	$1,16 \times 10^{16}$	$6,91 \times 10^{-12}$
361	4300	$8,04 \times 10^4$	$1,13 \times 10^{16}$	$7,09 \times 10^{-12}$
361	4300	$8,25 \times 10^4$	$1,13 \times 10^{16}$	$7,28 \times 10^{-12}$
362	43400	$9,03 \times 10^5$	$1,14 \times 10^{17}$	$7,91 \times 10^{-12}$
362	43400	$8,28 \times 10^5$	$1,14 \times 10^{17}$	$7,26 \times 10^{-12}$
362	43300	$8,32 \times 10^5$	$1,14 \times 10^{17}$	$7,31 \times 10^{-12}$
362	43200	$8,99 \times 10^5$	$1,13 \times 10^{17}$	$7,93 \times 10^{-12}$
362	43200	$8,64 \times 10^5$	$1,14 \times 10^{17}$	$7,61 \times 10^{-12}$
362	43200	$8,80 \times 10^5$	$1,13 \times 10^{17}$	$7,75 \times 10^{-12}$
362	43100	$8,56 \times 10^5$	$1,13 \times 10^{17}$	$7,56 \times 10^{-12}$
362	43100	$7,87 \times 10^5$	$1,13 \times 10^{17}$	$6,95 \times 10^{-12}$
362	42300	$8,00 \times 10^5$	$1,11 \times 10^{17}$	$7,2 \times 10^{-12}$
362	42300	$8,57 \times 10^5$	$1,11 \times 10^{17}$	$7,72 \times 10^{-12}$
362	42200	$8,26 \times 10^5$	$1,11 \times 10^{17}$	$7,45 \times 10^{-12}$
362	42100	$8,11 \times 10^5$	$1,11 \times 10^{17}$	$7,34 \times 10^{-12}$
362	42000	$8,33 \times 10^5$	$1,10 \times 10^{17}$	$7,56 \times 10^{-12}$
362	42000	$8,22 \times 10^5$	$1,10 \times 10^{17}$	$7,46 \times 10^{-12}$
362	34400	$6,96 \times 10^5$	$9,06 \times 10^{16}$	$7,69 \times 10^{-12}$
362	34400	$6,70 \times 10^5$	$9,06 \times 10^{16}$	$7,40 \times 10^{-12}$
362	34300	$6,62 \times 10^5$	$9,02 \times 10^{16}$	$7,34 \times 10^{-12}$

T / K	P / mbar	$k_{\text{obs}}^{\text{pseudo}} / \text{s}^{-1}$	$c(\text{NO}) / \text{cm}^{-3}$	$k_{\text{obs}} / (\text{cm}^3 \text{s}^{-1})$
362	26600	$5,33 \times 10^5$	$7,00 \times 10^{16}$	$7,61 \times 10^{-12}$
362	26600	$5,29 \times 10^5$	$7,00 \times 10^{16}$	$7,55 \times 10^{-12}$
362	18400	$3,58 \times 10^5$	$4,84 \times 10^{16}$	$7,40 \times 10^{-12}$
362	18300	$3,69 \times 10^5$	$4,81 \times 10^{16}$	$7,67 \times 10^{-12}$
362	18300	$3,65 \times 10^5$	$4,81 \times 10^{16}$	$7,60 \times 10^{-12}$
362	18200	$3,59 \times 10^5$	$4,78 \times 10^{16}$	$7,50 \times 10^{-12}$
362	12300	$2,46 \times 10^5$	$3,24 \times 10^{16}$	$7,61 \times 10^{-12}$
362	12200	$2,44 \times 10^5$	$3,21 \times 10^{16}$	$7,61 \times 10^{-12}$
362	12200	$2,42 \times 10^5$	$3,20 \times 10^{16}$	$7,56 \times 10^{-12}$
362	8500	$1,68 \times 10^5$	$2,23 \times 10^{16}$	$7,54 \times 10^{-12}$
362	6300	$1,20 \times 10^5$	$1,65 \times 10^{16}$	$7,27 \times 10^{-12}$
362	6200	$1,19 \times 10^5$	$1,63 \times 10^{16}$	$7,34 \times 10^{-12}$
362	6200	$1,19 \times 10^5$	$1,63 \times 10^{16}$	$7,31 \times 10^{-12}$
362	6200	$1,16 \times 10^5$	$1,63 \times 10^{16}$	$7,10 \times 10^{-12}$
362	4300	$7,77 \times 10^4$	$1,13 \times 10^{16}$	$6,86 \times 10^{-12}$
362	3200	$5,05 \times 10^4$	$8,41 \times 10^{15}$	$6,01 \times 10^{-12}$
362	3200	$5,17 \times 10^4$	$8,41 \times 10^{15}$	$6,15 \times 10^{-12}$
362	3100	$4,98 \times 10^4$	$8,14 \times 10^{15}$	$6,12 \times 10^{-12}$
362	2400	$3,58 \times 10^4$	$6,30 \times 10^{15}$	$5,68 \times 10^{-12}$
362	2300	$3,23 \times 10^4$	$6,04 \times 10^{15}$	$5,35 \times 10^{-12}$
362	2300	$3,29 \times 10^4$	$6,04 \times 10^{15}$	$5,45 \times 10^{-12}$
362	2300	$3,12 \times 10^4$	$6,04 \times 10^{15}$	$5,16 \times 10^{-12}$
363	42000	$8,39 \times 10^5$	$1,10 \times 10^{17}$	$7,62 \times 10^{-12}$
363	42000	$8,07 \times 10^5$	$1,10 \times 10^{17}$	$7,33 \times 10^{-12}$
363	12200	$2,24 \times 10^5$	$3,20 \times 10^{16}$	$7,01 \times 10^{-12}$
363	8500	$1,60 \times 10^5$	$2,23 \times 10^{16}$	$7,19 \times 10^{-12}$
363	8500	$1,71 \times 10^5$	$2,23 \times 10^{16}$	$7,66 \times 10^{-12}$
363	8500	$1,62 \times 10^5$	$2,23 \times 10^{16}$	$7,26 \times 10^{-12}$
363	8500	$1,69 \times 10^5$	$2,23 \times 10^{16}$	$7,57 \times 10^{-12}$
363	3100	$5,03 \times 10^4$	$8,13 \times 10^{15}$	$6,19 \times 10^{-12}$
415	45700	$5,82 \times 10^5$	$9,33 \times 10^{16}$	$6,23 \times 10^{-12}$
415	45700	$7,03 \times 10^5$	$9,34 \times 10^{16}$	$7,53 \times 10^{-12}$
416	45700	$5,85 \times 10^5$	$9,31 \times 10^{16}$	$6,28 \times 10^{-12}$
418	45600	$6,52 \times 10^5$	$9,26 \times 10^{16}$	$7,04 \times 10^{-12}$

T / K	P / mbar	$k_{\text{obs}}^{\text{pseudo}} / \text{s}^{-1}$	$c(\text{NO}) / \text{cm}^{-3}$	$k_{\text{obs}} / (\text{cm}^3 \text{s}^{-1})$
418	45500	$6,66 \times 10^5$	$9,23 \times 10^{16}$	$7,22 \times 10^{-12}$
419	45400	$5,81 \times 10^5$	$9,19 \times 10^{16}$	$6,32 \times 10^{-12}$
420	45300	$6,23 \times 10^5$	$9,16 \times 10^{16}$	$6,81 \times 10^{-12}$
421	36400	$5,23 \times 10^5$	$7,34 \times 10^{16}$	$7,13 \times 10^{-12}$
421	36300	$4,98 \times 10^5$	$7,31 \times 10^{16}$	$6,82 \times 10^{-12}$
421	15400	$2,02 \times 10^5$	$3,10 \times 10^{16}$	$6,50 \times 10^{-12}$
422	36300	$5,47 \times 10^5$	$7,30 \times 10^{16}$	$7,49 \times 10^{-12}$
422	36200	$5,50 \times 10^5$	$7,27 \times 10^{16}$	$7,56 \times 10^{-12}$
422	22200	$2,81 \times 10^5$	$4,46 \times 10^{16}$	$6,31 \times 10^{-12}$
422	15300	$1,99 \times 10^5$	$3,07 \times 10^{16}$	$6,48 \times 10^{-12}$
422	11700	$1,45 \times 10^5$	$2,35 \times 10^{16}$	$6,17 \times 10^{-12}$
423	36200	$5,48 \times 10^5$	$7,26 \times 10^{16}$	$7,55 \times 10^{-12}$
423	36100	$4,82 \times 10^5$	$7,23 \times 10^{16}$	$6,66 \times 10^{-12}$
423	22100	$2,99 \times 10^5$	$4,43 \times 10^{16}$	$6,76 \times 10^{-12}$
423	15300	$1,95 \times 10^5$	$3,07 \times 10^{16}$	$6,37 \times 10^{-12}$
423	15200	$1,87 \times 10^5$	$3,05 \times 10^{16}$	$6,13 \times 10^{-12}$
423	11700	$1,53 \times 10^5$	$2,35 \times 10^{16}$	$6,50 \times 10^{-12}$
423	11600	$1,44 \times 10^5$	$2,33 \times 10^{16}$	$6,19 \times 10^{-12}$
423	8800	$1,08 \times 10^5$	$1,76 \times 10^{16}$	$6,12 \times 10^{-12}$
424	22100	$2,90 \times 10^5$	$4,42 \times 10^{16}$	$6,55 \times 10^{-12}$
424	22000	$2,77 \times 10^5$	$4,40 \times 10^{16}$	$6,29 \times 10^{-12}$
424	11600	$1,38 \times 10^5$	$2,32 \times 10^{16}$	$5,94 \times 10^{-12}$
424	11500	$1,43 \times 10^5$	$2,30 \times 10^{16}$	$6,23 \times 10^{-12}$
424	8800	$1,03 \times 10^5$	$1,76 \times 10^{16}$	$5,85 \times 10^{-12}$
424	8700	$1,06 \times 10^5$	$1,74 \times 10^{16}$	$6,10 \times 10^{-12}$
424	3700	$3,13 \times 10^4$	$7,40 \times 10^{15}$	$4,24 \times 10^{-12}$
424	3600	$3,07 \times 10^4$	$7,20 \times 10^{15}$	$4,27 \times 10^{-12}$
424	3600	$3,08 \times 10^4$	$7,20 \times 10^{15}$	$4,28 \times 10^{-12}$
424	3500	$2,96 \times 10^4$	$7,00 \times 10^{15}$	$4,23 \times 10^{-12}$
424	2900	$2,25 \times 10^4$	$5,80 \times 10^{15}$	$3,88 \times 10^{-12}$
424	2900	$2,25 \times 10^4$	$5,80 \times 10^{15}$	$3,88 \times 10^{-12}$
424	2800	$2,16 \times 10^4$	$5,60 \times 10^{15}$	$3,86 \times 10^{-12}$
425	45100	$5,89 \times 10^5$	$9,00 \times 10^{16}$	$6,54 \times 10^{-12}$
425	45000	$6,26 \times 10^5$	$8,98 \times 10^{16}$	$6,97 \times 10^{-12}$

T / K	P / mbar	$k_{\text{obs}}^{\text{pseudo}} / \text{s}^{-1}$	$c(\text{NO}) / \text{cm}^{-3}$	$k_{\text{obs}} / (\text{cm}^3 \text{s}^{-1})$
425	45000	$5,68 \times 10^5$	$8,97 \times 10^{16}$	$6,34 \times 10^{-12}$
425	30300	$4,10 \times 10^5$	$6,05 \times 10^{16}$	$6,77 \times 10^{-12}$
425	30200	$4,11 \times 10^5$	$6,03 \times 10^{16}$	$6,82 \times 10^{-12}$
425	30200	$4,12 \times 10^5$	$6,03 \times 10^{16}$	$6,84 \times 10^{-12}$
425	22000	$2,91 \times 10^5$	$4,39 \times 10^{16}$	$6,63 \times 10^{-12}$
425	21900	$2,95 \times 10^5$	$4,37 \times 10^{16}$	$6,75 \times 10^{-12}$
425	8600	$9,76 \times 10^4$	$1,72 \times 10^{16}$	$5,68 \times 10^{-12}$
425	6300	$6,58 \times 10^4$	$1,26 \times 10^{16}$	$5,24 \times 10^{-12}$
426	44900	$5,99 \times 10^5$	$8,95 \times 10^{16}$	$6,69 \times 10^{-12}$
426	44900	$6,63 \times 10^5$	$8,95 \times 10^{16}$	$7,41 \times 10^{-12}$
426	44800	$6,02 \times 10^5$	$8,92 \times 10^{16}$	$6,75 \times 10^{-12}$
426	30100	$4,02 \times 10^5$	$6,00 \times 10^{16}$	$6,70 \times 10^{-12}$
426	30100	$4,33 \times 10^5$	$5,99 \times 10^{16}$	$7,23 \times 10^{-12}$
426	30000	$4,26 \times 10^5$	$5,97 \times 10^{16}$	$7,14 \times 10^{-12}$
426	6300	$6,90 \times 10^4$	$1,26 \times 10^{16}$	$5,50 \times 10^{-12}$
426	6200	$6,67 \times 10^4$	$1,23 \times 10^{16}$	$5,41 \times 10^{-12}$
426	6100	$6,84 \times 10^4$	$1,21 \times 10^{16}$	$5,64 \times 10^{-12}$
426	4700	$4,44 \times 10^4$	$9,36 \times 10^{15}$	$4,75 \times 10^{-12}$
426	4700	$4,37 \times 10^4$	$9,36 \times 10^{15}$	$4,67 \times 10^{-12}$
426	4700	$4,53 \times 10^4$	$9,36 \times 10^{15}$	$4,85 \times 10^{-12}$
426	4600	$4,32 \times 10^4$	$9,16 \times 10^{15}$	$4,72 \times 10^{-12}$
427	30000	$4,37 \times 10^5$	$5,96 \times 10^{16}$	$7,32 \times 10^{-12}$
480	35000	$5,99 \times 10^5$	$7,71 \times 10^{16}$	$7,77 \times 10^{-12}$
480	25800	$4,22 \times 10^5$	$5,69 \times 10^{16}$	$7,42 \times 10^{-12}$
482	25700	$3,82 \times 10^5$	$5,65 \times 10^{16}$	$6,76 \times 10^{-12}$
483	35000	$5,88 \times 10^5$	$7,67 \times 10^{16}$	$7,66 \times 10^{-12}$
483	25600	$4,08 \times 10^5$	$5,61 \times 10^{16}$	$7,27 \times 10^{-12}$
483	17700	$2,12 \times 10^5$	$3,88 \times 10^{16}$	$5,45 \times 10^{-12}$
484	34900	$5,91 \times 10^5$	$7,63 \times 10^{16}$	$7,75 \times 10^{-12}$
484	25600	$4,10 \times 10^5$	$5,60 \times 10^{16}$	$7,33 \times 10^{-12}$
484	17600	$2,21 \times 10^5$	$3,85 \times 10^{16}$	$5,74 \times 10^{-12}$
484	12300	$1,26 \times 10^5$	$2,69 \times 10^{16}$	$4,67 \times 10^{-12}$

T / K	P / mbar	$k_{\text{obs}}^{\text{pseudo}} / \text{s}^{-1}$	$c(\text{NO}) / \text{cm}^{-3}$	$k_{\text{obs}} / (\text{cm}^3 \text{s}^{-1})$
484	9000	$7,91 \times 10^4$	$1,97 \times 10^{16}$	$4,02 \times 10^{-12}$
484	7200	$5,91 \times 10^4$	$1,57 \times 10^{16}$	$3,76 \times 10^{-12}$
485	47100	$7,33 \times 10^5$	$1,03 \times 10^{17}$	$7,14 \times 10^{-12}$
485	47000	$7,86 \times 10^5$	$1,03 \times 10^{17}$	$7,67 \times 10^{-12}$
485	47000	$7,22 \times 10^5$	$1,03 \times 10^{17}$	$7,04 \times 10^{-12}$
485	46900	$7,32 \times 10^5$	$1,02 \times 10^{17}$	$7,14 \times 10^{-12}$
485	46800	$7,84 \times 10^5$	$1,02 \times 10^{17}$	$7,68 \times 10^{-12}$
485	34900	$5,79 \times 10^5$	$7,62 \times 10^{16}$	$7,61 \times 10^{-12}$
485	25600	$3,88 \times 10^5$	$5,59 \times 10^{16}$	$6,94 \times 10^{-12}$
485	17500	$2,14 \times 10^5$	$3,82 \times 10^{16}$	$5,60 \times 10^{-12}$
485	12300	$1,21 \times 10^5$	$2,68 \times 10^{16}$	$4,49 \times 10^{-12}$
485	9000	$7,86 \times 10^4$	$1,97 \times 10^{16}$	$4,00 \times 10^{-12}$
485	9000	$7,90 \times 10^4$	$1,96 \times 10^{16}$	$4,02 \times 10^{-12}$
485	9000	$7,99 \times 10^4$	$1,97 \times 10^{16}$	$4,07 \times 10^{-12}$
485	7100	$5,78 \times 10^4$	$1,55 \times 10^{16}$	$3,72 \times 10^{-12}$
485	7100	$5,41 \times 10^4$	$1,55 \times 10^{16}$	$3,49 \times 10^{-12}$
485	3000	$1,40 \times 10^4$	$6,55 \times 10^{15}$	$2,14 \times 10^{-12}$
485	3000	$1,57 \times 10^4$	$6,55 \times 10^{15}$	$2,39 \times 10^{-12}$
485	3000	$1,41 \times 10^4$	$6,55 \times 10^{15}$	$2,15 \times 10^{-12}$
485	3000	$1,59 \times 10^4$	$6,55 \times 10^{15}$	$2,43 \times 10^{-12}$
486	34800	$5,83 \times 10^5$	$7,58 \times 10^{16}$	$7,69 \times 10^{-12}$
486	17500	$2,08 \times 10^5$	$3,81 \times 10^{16}$	$5,45 \times 10^{-12}$
486	12200	$1,21 \times 10^5$	$2,66 \times 10^{16}$	$4,57 \times 10^{-12}$
486	12200	$1,13 \times 10^5$	$2,66 \times 10^{16}$	$4,24 \times 10^{-12}$
486	7100	$5,66 \times 10^4$	$1,55 \times 10^{16}$	$3,65 \times 10^{-12}$
486	5300	$3,53 \times 10^4$	$1,15 \times 10^{16}$	$3,06 \times 10^{-12}$
486	4000	$2,22 \times 10^4$	$8,71 \times 10^{15}$	$2,54 \times 10^{-12}$
486	4000	$2,23 \times 10^4$	$8,71 \times 10^{15}$	$2,56 \times 10^{-12}$
486	3900	$2,30 \times 10^4$	$8,49 \times 10^{15}$	$2,70 \times 10^{-12}$
486	3900	$2,13 \times 10^4$	$8,49 \times 10^{15}$	$2,51 \times 10^{-12}$
487	17500	$2,00 \times 10^5$	$3,81 \times 10^{16}$	$5,25 \times 10^{-12}$
487	17400	$2,02 \times 10^5$	$3,78 \times 10^{16}$	$5,36 \times 10^{-12}$
487	12100	$1,24 \times 10^5$	$2,63 \times 10^{16}$	$4,71 \times 10^{-12}$
487	5200	$3,34 \times 10^4$	$1,13 \times 10^{16}$	$2,95 \times 10^{-12}$

T / K	P / mbar	$k_{\text{obs}}^{\text{pseudo}} / \text{s}^{-1}$	$c(\text{NO}) / \text{cm}^{-3}$	$k_{\text{obs}} / (\text{cm}^3 \text{s}^{-1})$
487	5200	$3,67 \times 10^4$	$1,13 \times 10^{16}$	$3,25 \times 10^{-12}$
487	5200	$3,47 \times 10^4$	$1,13 \times 10^{16}$	$3,06 \times 10^{-12}$

9.2.2 Parameter von Reaktanden und Übergangszuständen

Tabelle 9.6: In der Mastergleichungsanalyse verwendete harmonische Schwingungswellenzahlen $\tilde{\nu}$, Rotationskonstanten B , Energien $E_{0,\text{rel}}$ bei 0 K von stabilen Spezies und Übergangszuständen (TS) relativ zu NCN und NO, sowie elektronische Zustandssummen q_{el} (entnommen aus Huang *et al.* [158], soweit nicht anders angegeben).

Spezies	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	B / cm^{-1}	$E_{0,\text{rel}} /$ (kJ mol ⁻¹)	q_{el}
NCN ($^3\Sigma_g^-$)	440; 440;	0,400	0	3
	1272; 1563	0,400		
NO ($^2\Pi$)	1980	1,715	0	$2 + 2 \exp(-173 \text{ K} / T)$ [178]
		1,715		
<i>trans</i> - NCNNO	203; 242 ¹ ; 521;	2,69	-130,0	2
	545; 637; 1028;	0,0925		
	1345; 1681; 2319	0,0894		
TS	367i; 66; 87;	1,022	13,8	2
<i>cis</i> -NCNNO	240; 516; 569;	0,0822		
→	1278; 2150;	0,0761		
CN + N ₂ O	2201			

¹Dieser Freiheitsgrad wurde als gehinderter innerer Rotator beschrieben

9.2.3 Parameter in der Mastergleichungsanalyse

Tabelle 9.7: Parameter der Mastergleichungsanalyse.

Parameter	Wert
Lennard-Jones-Parameter	$\epsilon(\text{He}) / k_{\text{B}} = 10,2 \text{ K}$, $\sigma(\text{He}) = 2,58 \text{ \AA}$ (Ref. [24]); $\epsilon(\text{NCNNO}) / k_{\text{B}} = 201 \text{ K}$, $\sigma(\text{He}) = 4,04 \text{ \AA}$ (Ref. [158])
$\Delta E_{\text{SL}} = \langle \Delta E \rangle_{\text{d}}$	500 cm^{-1}
$\langle J \rangle$	44 (263 K); 46 (280 K); 47 (293 K); 52 (363 K); 56 (420 K); 60 (485 K)
α/β	0,39

9.2.4 Parameter zur Beschreibung der gehinderten inneren Rotation in NCNNO

Tabelle 9.8: Fourierkoeffizienten V_0 , V_k^c , V_l^s und reduziertes Trägheitsmoment I_{red} für den eindimensionalen gehinderten inneren Rotationsfreiheitsgrad in NCNNO.

$I_{\text{red}} / (10^{-47} \text{ kg m}^2)$	19,49
V_0 / cm^{-1}	3782
V_k^c / cm^{-1}	-1007,7; -2713; -148,25; 79,20; -3,689; 9,048; 11,776; -8,308; -4,254; 2,877
V_l^s / cm^{-1}	0

Literaturverzeichnis

- [1] Yardley, J. T. *Introduction to Molecular Energy Transfer*; Academic Press: New York, 1980.
- [2] Levine, R. D.; Bernstein, R. B. *Molekulare Reaktionsdynamik*; Teubner: Stuttgart, 1991.
- [3] Forster, R. *Dissertation*; Göttingen, 1991.
- [4] Forster, R.; Forst, M.; Fulle, D.; Hamann, H. F.; Hippler, H.; Schlepegrell, A.; Troe, J. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 2949.
- [5] Fulle, D. *Dissertation*; Göttingen, 1996.
- [6] Striebel, F. *Dissertation*; Karlsruhe, 2000.
- [7] Nasterlack, S. *Dissertation*; Karlsruhe, 2004.
- [8] Klinger, M. *Diplomarbeit*; Karlsruhe, 2004.
- [9] Krasnoperov, L. N. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 2074.
- [10] Lindemann, F. A. *Trans. Faraday Soc.* **1922**, *17*, 598.
- [11] Holbrook, K. A.; Pilling, M. J.; Robertson, S. H. *Unimolecular reactions*; Wiley: Chichester, 2 ed., 1996.
- [12] Gilbert, R. G.; Smith, S. C. *Theory of Unimolecular and Recombination Reactions*; Blackwell: Oxford, 1990.
- [13] Olzmann, M. *Zur Reaktionskinetik der chemisch aktivierten Intermediate in komplexbildenden bimolekularen Reaktionen*; Habilitationsschrift: Halle, 1999.
- [14] Troe, J. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, *90*, 2303.
- [15] Forst, W. *Theory of Unimolecular Reactions*; Academic Press: New York, 1973.

- [16] Schranz, H. W.; Nordholm, S. *Chem. Phys.* **1984**, *87*, 163.
- [17] Olzmann, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 3614.
- [18] Rabinovitch, B. S.; Diesen, R. W. *J. Chem. Phys.* **1958**, *30*, 735.
- [19] Olzmann, M.; Gebhardt, J.; Scherzer, K. *Int. J. Chem. Kinet.* **1991**, *23*, 825.
- [20] Miller, J. A.; Klippenstein, S. J. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 10528.
- [21] Barker, J. R. *Int. J. Chem. Kinet.* **2001**, *33*, 232.
- [22] Miller, J. A.; Klippenstein, S. J.; Robertson, S. H. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 7525.
- [23] Klippenstein, S. J.; Miller, J. A. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 2680.
- [24] Hirschfelder, J. O.; Curtiss, C. F.; Bird, R. B. *Molecular Theory of Gases and Liquids*; Wiley: New York, 1964.
- [25] Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Poling, B. E. *The Properties of Gases and Liquids*; McGraw-Hill: New York, 4 ed., 1987.
- [26] Luther, K.; Reihls, K. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 442.
- [27] Löhmannsröben, H. G.; Luther, K. *Chem. Phys. Lett* **1988**, *44*, 473.
- [28] Oref, I.; Tardy, D. C. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 1407.
- [29] Tardy, D. C.; Rabinovitch, B. S. *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 3720.
- [30] Gilbert, R. G. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 5501.
- [31] Lim, K. F.; Gilbert, R. G. *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 6129.
- [32] Lim, K. F.; Gilbert, R. G. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 1819.
- [33] Pollak, E.; Pechukas, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2984.
- [34] H.Hippler.; Krasteva, N.; Striebel, F. *Phys. Chem. Chem. Phys* **2004**, *6*, 3383.
- [35] Thompson, D. L. *Int. Rev. Phys. Chem.* **1998**, *17*, 547.
- [36] Waage, E. V.; Rabinovitch, B. S. *Che. Rev.* **1970**, *70*, 377.

- [37] Rice, O. K.; Ramsperger, H. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1928**, *50*, 617.
- [38] Kassel, L. S. *J. Phys. Chem.* **1928**, *32*, 1065.
- [39] Marcus, R. A.; Rice, O. K. *J. Phys. Colloid Chem.* **1951**, *55*, 894.
- [40] Beyer, T.; Swinehart, D. F. *Comm. Assoc. Comput. Machines* **1973**, *16*, 379.
- [41] Stein, S. E.; Rabinovitch, B. S. *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*, 2438.
- [42] Whitten, G. Z.; Rabinovitch, B. S. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2466.
- [43] Whitten, G. Z.; Rabinovitch, B. S. *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 1883.
- [44] Nikitin, E. E. *Theory of Elementary Atomic and Molecular Processes in Gases*; Calendron Press: Oxford, 1974.
- [45] Nikitin, E. E.; Zülicke, L. *Theorie chemischer Elementarprozesse*; Vieweg (Reihe Wissenschaft): Braunschweig/Wiesbaden, 1985.
- [46] Pechukas, P.; Light, J. C. *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 3281.
- [47] Baer, T.; Hase, W. L. *Unimolecular Reaction Dynamics*; Oxford University Press: New York, 1996.
- [48] Quack, M.; Troe, J. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 240.
- [49] Troe, J. *J. Chem. Phys.* **1985**, *122*, 425.
- [50] Nikitin, E. E.; Troe, J. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 6594.
- [51] Troe, J. *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 226.
- [52] Troe, J. *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 6017.
- [53] Cobos, C. J.; Troe, J. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 1010.
- [54] Eyring, H. *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 107.
- [55] Evans, M. G.; Polanyi, M. *Trans. Faraday Soc.* **1935**, *3*, 107.
- [56] Troe, J. *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 114.
- [57] Fliegl, H.; Glöß, A.; Welz, O.; Olzmann, M.; Klopfer, W. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 054312.

- [58] Troe, J. *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 4745.
- [59] Troe, J. *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 4758.
- [60] Born, M.; Oppenheimer, R. *Annalen der Physik* **1927**, *84*, 457.
- [61] Fock, F. *Zs. f. Phys.* **1930**, *61*, 126.
- [62] Hartree, D. R. *Proc. Camb. Phil. Soc.* **1928**, *24*, 89.
- [63] Roothan, C. C. *J. Rev. Mod. Phys.* **1951**, *23*, 69.
- [64] Pople, J. A.; Nesbet, R. K. *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 571.
- [65] Moller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
- [66] Head-Gordon, M.; Pople, J. A.; Frisch, M. J. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *153*, 503.
- [67] Krishnan, R.; Pople, J. A. *Int. J. Quant. Chem.* **1978**, *14*, 91.
- [68] Pople, J. A.; Head-Gordon, M.; Raghavachari, K. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5968.
- [69] Cizek, J. *Adv. Chem. Phys.* **1969**, *14*, 35.
- [70] Purvis III, G. D.; Bartlett, R. J. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1910.
- [71] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864.
- [72] Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133.
- [73] Parr, R. G.; Yang, W. *Density-functional theory of atoms and molecules*; Oxford University Press: Oxford, 1989.
- [74] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [75] Hehre, W. J.; Radom, L.; v. R. Schleyer, P.; Pople, J. A. *Ab initio Molecular Orbital Theory*; Wiley: New York, 1986.
- [76] Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Trucks, G. W.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 7221.
- [77] Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1293.
- [78] Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Redfern, P.; Rassolov, V.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 7764.

- [79] Baboul, A. G.; Curtiss, L. A.; Redfern, P.; Raghavachari, K. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 7650.
- [80] Curtiss, L. A.; Redfern, P.; Raghavachari, K.; Rassolov, V.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 4703.
- [81] Kemp, J. D.; Pitzer, K. S. *J. Chem. Phys.* **1936**, *4*, 749.
- [82] Eucken, A.; Hauck, F. *Z. Phys. Chem.* **1928**, *134*, 161.
- [83] Witt, R. K.; Kemp, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1937**.
- [84] Kemp, J. D.; Pitzer, K. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 276.
- [85] Kilpatrick, J. E.; Pitzer, K. S. *J. Chem. Phys.* **1949**, *17*, 1064.
- [86] Ellingson, B. A.; Lynch, V. A.; Mielke, S. L.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 084305.
- [87] Eidinoff, M. L.; Aston, J. G. *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 379.
- [88] Pitzer, K. S.; Gwinn, W. D. *J. Chem. Phys.* **1942**, *10*, 428.
- [89] Heuts, J. P. A.; Gilbert, R. G.; Radom, L. *Macromolecules* **1995**, *28*, 8771.
- [90] Heuts, J. P. A.; Gilbert, R. G.; Radom, L. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 18997.
- [91] Lay, T. H.; Krasnoperov, L. N.; Venanzi, C. A.; Bozzelli, J. W. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 8240.
- [92] Van Speybroeck, V.; Van Neck, D.; Waroquier, M.; Wauters, S.; Saeys, M.; Marin, G. B. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 10939.
- [93] Van Speybroeck, V.; Vansteenkiste, P.; Van Neck, D.; Waroquier, M. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *402*, 479.
- [94] Van Cauter, K.; Van Speybroeck, V.; Vansteenkiste, P.; Reyniers, M.-F.; Waroquier, M. *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 131.
- [95] Vansteenkiste, P.; Van Speybroeck, V.; Marin, G. B.; Waroquier, M. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 3139.
- [96] East, A. L. L.; Radom, L. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 6655.

- [97] Lewis, J. D.; Malloy jr., T. B.; Chao, T. H.; Laane, J. *J. Mol. Structure* **1972**, *12*, 427.
- [98] Bronstein, I. N.; Semendjajew, K. A.; Musiol, G.; Mühlig, H. *Taschenbuch der Mathematik*; Verlag Harry deutsch: Thun/Frankfurt am Main, 5 ed., 2000.
- [99] Press, W. H.; Teukolsky, S. A.; Vetterling, W. T.; Flannery, B. P. *Numerical Recipes in FORTRAN*; Cambridge University Press: New York, 2 ed., 1992.
- [100] Lee, A. R.; Kalotas, T. M. *Phys. Scripta* **1991**, *44*, 313.
- [101] Lee, A. R.; Kalotas, T. M.; Mellor, W. E. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *243*, 341.
- [102] Vansteenkiste, P.; Van Neck, D.; Van Speybroeck, V.; Waroquier, M. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 044314.
- [103] Stull, D. R.; Westrum jr., E. F.; Sinke, G. C. *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1967.
- [104] Guthrie, J. P. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 8495.
- [105] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03, Revision C.02*; Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2004.
- [106] Scott, A. P.; Radom, L. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16502.
- [107] Dunning jr., T. H. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.

- [108] Forst, W. *Unimolecular Reactions - A Concise Introduction*; Cambridge University Press: New York, 2003.
- [109] Kubo, R. *Statistical Mechanics*; North-Holland Publishing Company: Amsterdam, 1965.
- [110] Hoare, M. R.; Ruijgrok, T. W. *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 113.
- [111] Hoare, M. R. *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 5695.
- [112] Atkinson, R.; Arey, J. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4605.
- [113] Walker, R. W.; Morley, C. *Low-Temperature Combustion and Autoignition, Comprehensive Chemical Kinetics*, Vol. 35; Elsevier: Amsterdam, 1997.
- [114] Orlando, J. J.; Tyndall, G. S. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4657.
- [115] Violi, A.; Yan, S.; Eddings, E. G.; Sarofim, A. F.; Granata, S.; Faravelli, T.; Ranzi, E. *Combust. Sci. Technol.* **2002**, *174*, 399.
- [116] Androulakis, I. P.; Weisel, M. D.; Hu, C. S.; Qian, K.; Green, L. A.; Farrell, J. T.; Nakakita, K. *Energy Fuels* **2005**, *19*, 111.
- [117] Tagaki, H.; Washida, N.; Bandow, H.; Akimoto, H.; Okuda, M. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 2701.
- [118] Atkinson, R.; Aschmann, S. M.; Arey, J.; Shorees, B. *J. Geophys. Res. [Atmos.]* **1992**, *97*, 6065.
- [119] Aschmann, S. M.; Chew, A. A.; Arey, J.; Atkinson, R. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 8042.
- [120] Platz, J.; Sehested, J.; Nielsen, O. J.; Wallington, T. J. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 2688.
- [121] Orlando, J. J.; Iraci, L. T.; Tyndall, G. S. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 5072.
- [122] Zhang, L.; Kitney, K. A.; Ferenac, M. A.; Deng, W.; Dibble, T. S. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 447.
- [123] Zhang, L.; Callahan, K. M.; Derbyshire, D.; Dibble, T. S. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 9232.

- [124] Welz, O. *Diplomarbeit*; Karlsruhe, 2005.
- [125] Zu, L.; Liu, J.; Tarczay, G.; Dupré, P.; Miller, T. A. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 10579.
- [126] Blatt, A. H. *Organic Syntheses*; Wiley: New York, 1966.
- [127] Frost, A. A.; Pearson, R. G. *Kinetics and Mechanism*; Wiley: New York, 1961.
- [128] Devolder, P.; Fittschen, C.; Frenzel, A.; Hippler, H.; Poskrebyshev, G.; Striebel, F.; Viskolcz, B. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 675.
- [129] Caralp, F.; Devolder, P.; Fittschen, C.; Gomez, N.; Hippler, H.; Méreau, R.; Rayez, M. T.; Striebel, F.; Viskolcz, B. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 2935.
- [130] Fittschen, C.; Hippler, H.; Viskolcz, B. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 1677.
- [131] Kendall, R. A.; Dunning jr., T. H.; Harrison, R. J. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796.
- [132] Pople, J. A.; Head-Gordon, M.; Fox, D. J.; Raghavachari, K.; Curtiss, L. A. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 5622.
- [133] Lanczos, C. *Applied Analysis*; Prentice Hall: Englewood Cliffs, 1956.
- [134] Landaw, E. M.; DiStefano III, J. J. *Am. J. Physiol. Regulatory Integrative Comp. Physiol.* **1984**, *246*, 665.
- [135] van den Bos, A.; Swarte, J. H. *IEEE Trans. Sig. Proc.* **1993**, *41*, 313.
- [136] Eliel, E. L.; Wilen, S. H. *Stereochemistry of Organic Compounds*; Wiley: New York, 1994.
- [137] Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Hampson jr., R. F.; Kerr, J. A.; Troe, J. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1992**, *21*, 1125.
- [138] Benson, S. W. *Thermochemical Kinetics*; Wiley: New York, 2 ed., 1976.
- [139] Zellner, R. *Global Aspects of Atmospheric Chemistry*; Springer-Verlag: New York, 1999.
- [140] Zeldovich, Y. B. *Acta Physicochim. URSS* **1948**, *21*, 577.
- [141] Fenimore, C. P. *Proc. Combust. Inst.* **1971**, *13*, 373.

- [142] Gardiner Jr., W. C. *Gas-Phase Combustion Chemistry*; Springer-Verlag: New York, 2000.
- [143] Dagaut, P.; Glarborg, P.; Alzueta, M. U. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2008**, *34*, 1.
- [144] Sutton, J. A.; Fleming, J. W. *Combust. Flame* **2008**, *154*, 630.
- [145] Sutton, J. A.; Williams, B. A.; Fleming, J. W. *Combust. Flame* **2008**, *153*, 465.
- [146] Harvey, J. N. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 331.
- [147] Moskaleva, L. V.; Lin, M. C. *Proc. Combust. Inst.* **2000**, *28*, 2393.
- [148] Moskaleva, L. V.; Xia, W. S.; Lin, M. C. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *331*, 269.
- [149] Smith, G. P. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *367*, 541.
- [150] Vasudevan, V.; Hanson, R. K.; Bowman, C. T.; Golden, D. M.; Davidson, D. F. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 11818.
- [151] Harding, L. B.; Klippenstein, S. J.; Miller, J. A. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 522.
- [152] Dean, A. J.; Hanson, R. K.; Bowman, C. T. *Proc. Combust. Inst.* **1991**, *23*, 259.
- [153] Lindackers, D.; Burmeister, M.; Roth, P. *Proc. Combust. Inst.* **1991**, *23*, 251.
- [154] Miller, J. A.; Bowman, C. T. *Prog. Energy Combust. Sci.* **1989**, *15*, 287.
- [155] H.Becker, K.; Engelhardt, B.; Geiger, H.; Kurtenbach, R.; Schrey, G.; Wiesen, P. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *195*, 322.
- [156] Moskaleva, L. V.; Lin, M. C. *J. Phys. Chem A* **2001**, *105*, 4156.
- [157] Baren, R. E.; Hershberger, J. F. *J. Chem. Phys. A* **2002**, *106*, 11093.
- [158] Huang, C.-L.; Tseng, S. Y.; Wang, T. Y.; Wang, N. S.; Xu, Z. F.; Lin, M. C. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 184321.
- [159] Chen, H.-T.; Ho, J.-J. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 2564.
- [160] Wei, Z.-G.; Li, Q.-S.; Zhang, S.-W.; Sun, Y.-B.; Sun, C.-C. *J. Mol. Structure* **2005**, *722*, 139.
- [161] Zhu, R. S.; Lin, M. C. *Int. J. Chem. Kinet.* **2005**, *37*, 593.

- [162] Zhu, R. S.; Lin, M. C. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 6766.
- [163] Yang, T.-J.; Wang, N. S.; Lee, L. C.; Xu, Z. F.; Lin, M. C. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 10185.
- [164] Zsély, I. G.; Zádor, J.; Turányi, T. *Int. J. Chem. Kinet.* **2008**, *40*, 754.
- [165] Bartok, W.; Engelman, V. S.; Goldstein, R.; delValle, E. G. *AIChE Symp.* **1972**, *126*, 30.
- [166] Tsang, W. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1992**, *21*, 753.
- [167] Glarborg, P.; Alzueta, M. U.; Dam-Johansen, K.; Miller, J. A. *Combust. Flame* **1998**, *115*, 1.
- [168] Mebel, A. M.; Morokuma, K.; Lin, M. C. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 7414.
- [169] Herzberg, G.; Travis, D. N. *Can. J. Phys.* **1965**, *42*, 1658.
- [170] Marsh, F. D.; Hermes, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4506.
- [171] Baumgärtel, S.; Gericke, K.-H.; Comes, F. J. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 1009.
- [172] Milligan, D. E.; Jacox, M. E.; Bass, A. M. *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 3149.
- [173] Marsh, F. D. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2966.
- [174] Busch, A. *Persönliche Mitteilung*; 2008.
- [175] Kroto, H. W. *Can. J. Phys.* **1967**, *45*, 1439.
- [176] Smith, G. P.; Copeland, R. A.; Crosley, D. R. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 1987.
- [177] Okabe, H.; Mele, A. *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 2100.
- [178] Chase jr., M. W.; Davies, C. A.; Downey jr., J. R.; Frurip, D. J.; McDonald, R. A.; Syverud, A. N. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1985**, *14*, Supplement No. 1.
- [179] Delbos, E.; Fittschen, C.; Hippler, H.; Krasteva, N.; Olzmann, M.; Viskolcz, B. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110* 3238.
- [180] Friedrichs, G.; Colberg, M.; Dammeier, J.; Bentz, T.; Olzmann, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *10*, 6520.

- [181] Klippenstein, S. J.; Wagner, A. F.; Dunbar, R. C.; Wardlaw, D. M.; Robertson, S. H. *VARIFLEX, Version 1.00*; Argonne National Laboratory: Argonne, IL, 1999.
- [182] Zener, C. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1932**, *137*, 696.
- [183] Nikitin, E. E. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1999**, *50*, 1.
- [184] Wittig, C. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 8428.

Publikationsliste

Referierte Veröffentlichungen in Fachzeitschriften

1. Weis, P.; Welz, O.; Vollmer, E.; Kappes, M.M., „Structures of mixed gold-silver cluster cations (Ag_mAu_n^+ , $m+n < 6$): Ion mobility measurements and density-functional calculations“, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 677
2. Fliegl, H.; Glöck, A.; Welz, O.; Olzmann, M.; Klopper, W., „Accurate computational determination of the binding energy of the $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ complex“, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 054312
3. Welz, O.; Striebel, F.; Olzmann, M., „On the thermal unimolecular decomposition of the cyclohexoxy radical - an experimental and theoretical study“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 320
4. Welz, O.; Olzmann, M., „Kinetics of the $\text{NCN} + \text{NO}$ reaction: Experimental study and master-equation modeling“, *J. Phys. Chem. A* (eingereicht)

Vorträge

1. Welz, O.; Striebel, F.; Hippler, H.; Olzmann, M., „On the thermal unimolecular decomposition of the cyclohexoxy radical“, 19th International Symposium on Gas Kinetics, Orléans (Frankreich), 2006
2. Welz, O.; Striebel, F.; Hippler, H.; Olzmann, M., „Gehinderte innere Rotation und die Kinetik der reversiblen Ringöffnungsreaktion des Cyclohexoxyradikals - Experiment und Modell“, 106. Bunsentagung, Graz (Österreich), 2007
3. Welz, O., „Chemically activated reactions and pollutant formation“, 2nd International Workshop on Unsteady Combustion, Bad Herrenalb (Deutschland), 2008

Posterpräsentationen

1. Welz, O.; Striebel, F.; Olzmann, M., „The Thermal Unimolecular Decomposition of the Cyclohexoxy Radical - A Combined Experimental and Theoretical Study“, International Workshop on Gas Kinetics, Karlsruhe (Deutschland), 2006
2. Hoyer mann, K; Maarfeld, S.; Nacke, F.; Nothdurft, J.; Olzmann, M.; Wehmeyer, J.; Welz, O.; Zeuch, T., „Experimental and theoretical studies on the formation and decomposition of chemically activated cycloalkoxy radicals“, 31st International Symposium on Combustion, Heidelberg (Deutschland), 2006
3. Welz, O.; Striebel, F.; Olzmann, M., „The Ring-Opening Reaction of the Cyclohexoxy Radical“, 3rd European Combustion Meeting (ECM), Chania (Griechenland), 2007
4. Welz, O; Olzmann, M., „An experimental and theoretical study on the kinetics of the $\text{NCN} + \text{NO}$ reaction“, 32nd International Symposium on Combustion, Montreal (Kanada), 2008

Das Verständnis der Chemie der Atmosphäre und bei Verbrennungsprozessen erfordert die Kenntnis der Geschwindigkeitskonstanten für die beteiligten Elementarreaktionen in der Gasphase in Abhängigkeit von Temperatur und Druck.

In der vorliegenden Arbeit wurde der thermische Zerfall des Cyclohexoxyradikals sowie die Reaktion von NCN mit NO über einen breiten Parameterbereich untersucht. Es wurden Experimente in quasi-statischen Reaktoren mit Laserphotolyse-/LIF-Technik durchgeführt. Die experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten wurden mit statistischer Reaktionstheorie basierend auf quantenchemischen Rechnungen analysiert. Besondere Bedeutung kam der adäquaten Beschreibung von gehinderten inneren Rotatoren zu, wofür Methoden programmiert, implementiert und getestet wurden.