

2. Einleitung

In der Gasphase können die Geschwindigkeitskonstanten unimolekularer Reaktionen und die Verteilung der Produkte nicht nur eine ausgeprägte Temperatur- sondern auch eine Druckabhängigkeit aufweisen. Solche Abhängigkeiten können sehr komplex sein und sind relevant beim Modellieren von Pyrolyse- [1] und Verbrennungsprozessen [2]. Zündungs- und Verbrennungsprozesse werden stark von der Konkurrenz zwischen intermolekularer stoßinduzierter Energieübertragung und intramolekularen chemischen Prozessen bestimmt. Die Bedingungen, welche bei Verbrennungsvorgängen vorliegen, können extrem sein, so dass direkte experimentelle Untersuchungen chemischer Reaktionen nicht immer möglich sind. Entsprechend unerlässlich ist es die Reaktionen möglichst realistisch zu modellieren. Solche Modelle liefern nicht nur die Basis für das fundamentale Verständnis der untersuchten Reaktionen, sondern auch wesentliche Mittel für die Extrapolation verfügbarer experimenteller Daten und die Darstellung dieser Daten in Verbrennungsmodellen.

In Verbrennungsmodellen wird die Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante entweder vernachlässigt oder mit einem einfachen analytischen Ausdruck [3,4] berücksichtigt. Letzteres ist jedoch für Reaktionen mit einem so genannten starren aktivierten Komplex abgeleitet worden und es stellt sich die Frage, wie genau er bei einfachen Bindungsbruchsreaktionen, die über einen lockeren aktivierten Komplex verlaufen, ist. Konkurrieren mehrere Reaktionen miteinander, so wird die Beschreibung komplexer und die analytischen Ausdrücke von Ref. [3] sind nicht mehr anwendbar.

Eine exakte Beschreibung unimolekularer Reaktionen erfordert die explizite Behandlung der Konkurrenz zwischen der Schwingungs-Rotations-Energieübertragung durch Stöße sowie den chemischen Reaktionen. Dies wird mit der energieaufgelösten Mastergleichung durchgeführt. Liegen mehrere konkurrierende Reaktionskanäle vor, so ist das Verzweigungsverhältnis der unterschiedlichen Reaktionskanäle temperatur- und druckabhängig.

Werden Rotations-Effekte berücksichtigt, so sind die Geschwindigkeitskonstante und das Verzweigungsverhältnis unimolekularer Reaktionen auch sensitiv auf die Rotationsenergieübertragung. Hier sollte die zweidimensionale Mastergleichung, bei welcher der Drehimpuls als zusätzliche Erhaltungsgröße betrachtet wird, zur Beschreibung herangezogen werden.

Zusätzliche Schwierigkeiten treten bei der Konkurrenz von Reaktionen mit lockerem und starrem Übergangszustand auf. In diesem Fall findet man eine sehr unterschiedliche Drehimpulsabhängigkeit von der Schwellenenergie und den spezifischen Geschwindigkeitskoeffizienten.

Um eine Aussage über die Bedeutung dieser Effekte machen zu können, wurde die Druck- und Temperaturabhängigkeit der thermischen Geschwindigkeitskonstante mit unterschiedlichen Formalismen zur Beschreibung der Drehimpulsberücksichtigung berechnet. Dabei werden die in Stoßwellenexperimenten gemessenen thermischen Geschwindigkeitskonstanten und Verzweigungsverhältnisse zum Vergleich herangezogen, um die Güte der unterschiedlichen Modelle zu überprüfen. Der Vergleich erfolgt dabei mit Reaktionen, die auf sehr unterschiedlichen Potentialflächen ablaufen, um möglichst zu allgemeinen Schlüssen zu gelangen. Die einzelnen Reaktionen sollen daher kurz genannt werden.

Als Beispiel für Reaktionen, welche über einen starren Übergangszustand verlaufen, wurde der thermische Zerfall des Allylradikals untersucht. Diese Reaktion kann im Wesentlichen als Einkanal-Reaktion beschrieben werden. Da sie über einen starren aktivierten Komplex verläuft, erwartet man, dass die Drehimpulserhaltung nicht sehr bedeutsam ist.

Der thermische Zerfall von Methan verläuft über einen lockeren Übergangszustand. Hier könnten Rotations-Effekte eine bedeutsame Rolle spielen. Der neue Ansatz zur Lösung der zweidimensionalen Mastergleichung konnte zur Untersuchung verschiedener Modellfunktionen zur Beschreibung des Energietransfers benutzt werden. Weiterhin stellt sich die Frage, ob es einen Satz von Parametern gibt, welcher sowohl die Niederdruckgeschwindigkeit als auch die Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante und Inkubationszeiten beschreibt. Ein Vergleich der verschiedenen Ansätze kann Aussagen über die Bedeutung von Rotations-Effekten bei derartigen Reaktionen liefern.

Beim Toluol-Zerfall konkurrieren zwei Kanäle: der C-H-Bindungsbruch und die Spaltung der C-C-Bindung zwischen der Methyl- und der Phenyl- Gruppe; beide Reaktionskanäle verlaufen über einen lockeren Übergangszustand. Folgende Fragestellungen sollen daher im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden: Wird die Druckabhängigkeit der thermischen

Geschwindigkeitskonstant $k(T,p)$ [5] korrekt vorhergesagt? Ändert sich das Verzweigungsverhältnis zwischen dem C-H- und dem C-C-Bindungsbruchkanal als Funktion des Druckes? Zusätzlich kann getestet werden, ob die Energietransferparameter aus Ref. [66] geeignet sind, um das Auftreten von Nichtgleichgewichtseffekten und die thermische Geschwindigkeitskonstante beim Toluolzerfall [5] vorherzusagen.

Beim thermischen Zerfall von Formaldehyd liegen die Schwellenenergien der zwei konkurrierenden Reaktionskanäle nah beieinander. Da sie über einen lockeren (H-Abstraktion) bzw. einen starren (H_2 -Eliminierung) Übergangszustand verlaufen, weisen sie unterschiedliche Energieabhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten auf. Dies kann zu einer ausgeprägten Abhängigkeit des Kanalverzweigungsverhältnisses von Druck und Temperatur führen. In dieser Arbeit wurde erstmals der thermische Zerfall von Formaldehyd mit verschiedenen Modellen unter Berücksichtigung des Drehimpulses behandelt.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in folgende Teile:

Im allgemeinen Teil (Kapitel 3) werden einige notwendige theoretische Grundlagen und für diese Arbeit wichtige Methoden und Vorarbeiten beschrieben. In Kapitel 4 wird die Formulierung der verschiedenen Modelle beschrieben und ein neuartiger Ansatz für das Lösen der zweidimensionalen Mastergleichung vorgestellt. In Kapitel 5 und 6 schließt sich die Beschreibung für die Berechnungen notwendiger Größen an. Kapitel 7 befasst sich mit der Anwendung; an dieser Stelle werden auch verschiedene Typen thermischer unimolekularer Reaktionen diskutiert. Aufgrund der in sich geschlossenen Kapitel sind Wiederholungen unvermeidbar.

3. Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel gibt eine knappe Einführung in die grundlegenden theoretischen Konzepte, die zum Verständnis der vorliegenden Arbeit notwendig sind. Die Beschreibung von unimolekularen Reaktionen sowie der Funktionsweise von Rechenverfahren zur Lösung der Mastergleichung werden erörtert.

3.1. Unimolekulare Reaktionen

Eine *unimolekulare Reaktion* ist definiert als Zerfall oder Isomerisierung eines isolierten Moleküls $AB \rightarrow \text{Produkt}$. Die Reaktionsgeschwindigkeit unimolekularer Reaktionen hängt einzig von der Konzentration $[AB]$ ab und lässt sich durch folgendes Zeitgesetz beschreiben:

$$-\frac{d[AB]}{dt} = k_{uni}[AB] \quad (3.1.1)$$

bzw. in integrierter Form:

$$[AB] = [AB]_0 \cdot e^{-k_{uni} \cdot t}, \quad (3.1.2)$$

k_{uni} ist dabei die *unimolekulare Geschwindigkeitskonstante* und $[AB]_0$ die Anfangskonzentration der Spezies AB. Die *unimolekulare Geschwindigkeitskonstante* ist über die *Gleichgewichtskonstante* der Reaktion mit der *Geschwindigkeitskonstante* für die *Rekombination* (k_{rec}) oder *Rückisomerisierung* verknüpft.

Trotz der Einfachheit des Geschwindigkeits-Zeit-Gesetzes beinhalten *unimolekulare* Reaktionen eine komplexe Wechselwirkung zwischen den Prozessen der *Energiezufuhr* bzw. *Energieabfuhr* (Energietransfer, ET) und der Umverteilung der Energie auf die inneren Freiheitsgrade des Reaktanden (Internal Vibrational Redistribution, IVR) [6]. In thermischen Systemen kann die *Aktivierung* (*Energiezufuhr*) durch Stöße erfolgen.

Die wichtigen kinetischen Fragestellungen bei der Untersuchung unimolekularer Reaktionen sind:

- i) Wie schnell verläuft die Reaktion?
- ii) Welche Produkte entstehen?
- iii) Wie ändern sich i) und ii) in Abhängigkeit von Druck und Temperatur?

3.2. Theoretische Behandlung unimolekularer Reaktionen

Bereits am Anfang des zwanzigsten Jahrhunderts wurden unimolekulare Reaktionen experimentell untersucht und die Druckabhängigkeit der unimolekularen Geschwindigkeitskonstanten für Gasphasenreaktionen beobachtet. Für die Erklärung der experimentellen Befunde wurde nach einem theoretischen Modell gesucht.

Lindemann [7] separierte die *Stoßaktivierungs/Deaktivierungs-* und *Reaktions-*Schritte beim isolierten Molekül und schlug das Modell für eine einfache Beschreibung der Druckabhängigkeit unimolekularer Reaktionen (Abb. 3.2.1a) vor.

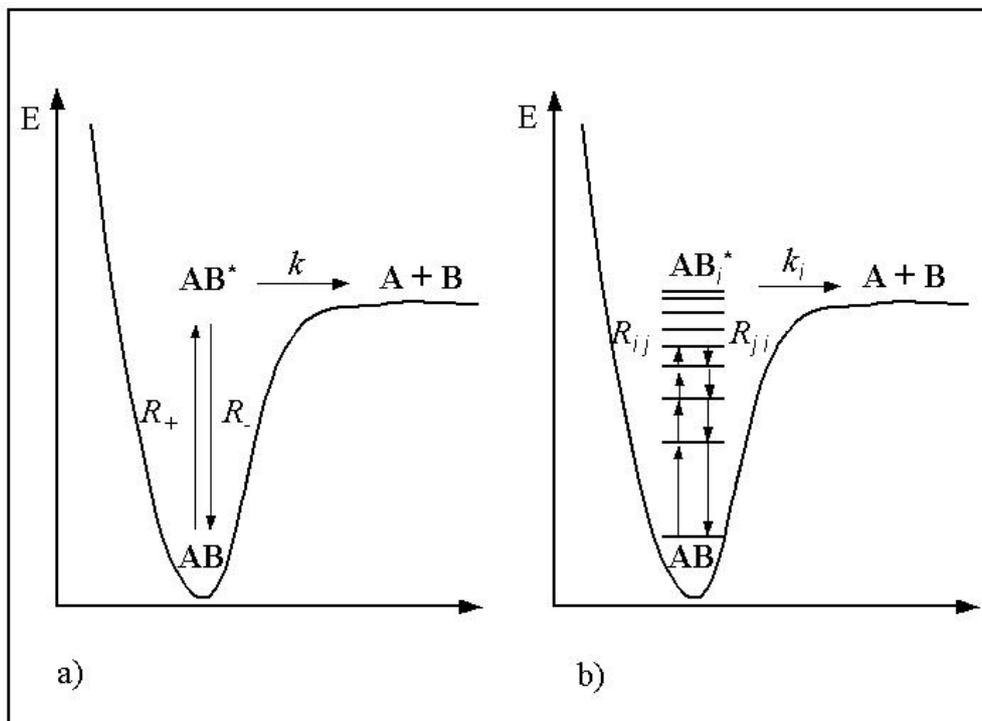
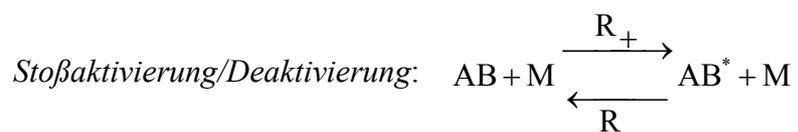


Abbildung 3.2.1. Schematische Darstellung des Mechanismus unimolekularer Reaktionen:

a) Lindemann; b) erweiterter Lindemann-Hinshelwood Mechanismus.

Die Rechtfertigung dieser Separation ist darauf zurückzuführen, dass die Prozesse unterschiedliche charakteristische Zeiten aufweisen [16]:



Reaktion der isolierten Spezies AB^* : $AB^* \xrightarrow{k} A + B$.

M stellt den Stoßpartner (Reaktand oder Badgas) dar, mit AB^* werden *aktivierte Spezies* bezeichnet, welche weiter reagieren können; R_+ und R_- sind die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten der Aktivierung und Deaktivierung. Bei der Betrachtung der Zerfallsreaktion der *aktivierten Spezies* AB^* wurde angenommen, dass das Badgas keine Rolle spielt.

Nimmt man an, dass die Konzentration des kurzlebigen, angeregten Moleküls AB^* nach einer gewissen Anlaufzeit, die kurz im Vergleich zur Reaktionszeit ist, einen stationären Wert annimmt, erhält man folgenden Ausdruck:

$$-\frac{d[AB]}{dt} = k \cdot [AB^*] = \frac{k \cdot R_+ \cdot [M]}{R_- \cdot [M] + k} \cdot [AB] = k_{uni} \cdot [AB]. \quad (3.2.1)$$

Verläuft die Reaktion in einem inerten Badgas bei geringem Druck ($R_- \cdot [M] \ll k$), so ist die *Geschwindigkeitskonstante* proportional dem Druck (d.h. der Badgaskonzentration)

$$\lim_{[M] \rightarrow 0} k_{uni} \equiv k_0 \cdot [M] = R_+ \cdot [M]. \quad (3.2.2)$$

Dabei ist die *Niederdruckgeschwindigkeitskonstante* (k_0) eine *Geschwindigkeitskonstante* zweiter Ordnung und $k_0[M]$ stellt eine *Geschwindigkeitskonstante* pseudo-erster Ordnung dar. Bei niedrigen Drücken haben die angeregten Teilchen wegen der geringen Anzahl von Stößen im Gasraum eine ausreichend lange Lebensdauer um in die Konfiguration des aktivierten Komplexes überzugehen und in die Produkte abzureagieren. Dadurch wird der bimolekulare Anregungsschritt für den Gesamtmechanismus geschwindigkeitsbestimmend.

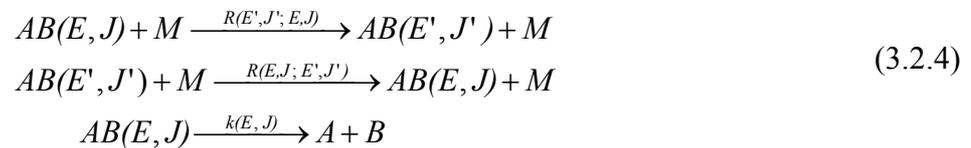
Bei hohen Drücken ($R_- \cdot [M] \gg k$) ist der Übergang des angeregten Teilchens in den aktivierten Komplex der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, weil für die Stoßaktivierungs-Deaktivierungsschritte ein Gleichgewicht eingestellt und die Konzentration der angeregten Spezies quasistationär ist. Die Reaktion ist unter diesen Bedingungen von 1. Ordnung und die *Hochdruckgeschwindigkeitskonstante* ist druckunabhängig

$$\lim_{[M] \rightarrow \infty} k_{uni} \equiv k_\infty = \frac{k \cdot R_+}{R_-}. \quad (3.2.3)$$

Wird k_{uni} gegen den Druck [M] aufgetragen, so erhält man eine so genannte Falloff-Kurve. Letztere veranschaulicht die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von der zweiten (lineare Abhängigkeit bei niedrigem Druck) zur ersten Ordnung (unabhängig vom Druck) in sehr geeigneter Weise.

Der einfache Lindemann-Mechanismus konnte das experimentell beobachtete Falloff-Verhalten qualitativ korrekt vorhersagen. Im Falloff-Bereich werden jedoch große Diskrepanzen zwischen experimentellen und theoretischen Daten beobachtet. Die Annahme starker Stöße, dass die Stoßaktivierung bzw. Deaktivierung in einem Schritt ablaufen, sowie die Vernachlässigung der Energieabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten (Hinshelwood (1926) [8]) sind die Schwächen dieses Modells. Alle verbesserten Modelle basieren auf dem erweiterten Lindemann-Hinshelwood Mechanismus (siehe Abb. 3.2.1b).

Da im Übergangsbereich von niedrigem zu hohem Druck (Falloff-Bereich) die Konkurrenz der Stoßaktivierung/Deaktivierung und der unimolekularen Reaktion stattfindet, muss die Geschwindigkeitskonstante in diesem Bereich unter Berücksichtigung aller Prozesse analysiert werden [9]. Eine detaillierte Beschreibung ist anhand des energieaufgelösten Mechanismus möglich:



wobei $R(E', J'; E, J)$, $R(E, J; E', J')$ sowie $k(E, J)$ energie- und drehimpulsabhängige mikroskopische Geschwindigkeitseffizienten für die Stoß-Energieübertragung bzw. für die Reaktion sind. Ein rotations- und schwingungsangeregtes Molekül AB, welches vor dem Stoß durch die Gesamtenergie E und den Drehimpuls J charakterisiert wird, besitzt nach einem Stoß mit einem Badgasmolekül M die Gesamtenergie E' und den Drehimpuls J'. Solch eine inelastische Wechselwirkung kann durch eine energie- und drehimpulsabhängige Geschwindigkeitskonstante $R(E', J'; E, J)$ charakterisiert werden. Das angeregte Molekül kann zerfallen oder nach einem Stoß mit einem Badgasmolekül M auch Energie abgeben und deaktiviert werden. Dabei wird angenommen, dass das Molekül verdünnt im Badgas vorliegt und nur Stöße mit dem Badgas stattfinden.