

## 2. Einleitung

Gasphasenreaktionen spielen eine bedeutende Rolle in der Chemie der Atmosphäre und bei Verbrennungsvorgängen. Für ein tiefergehendes Verständnis der ablaufenden Prozesse ist es daher notwendig, diese chemischen Reaktionen eingehend zu studieren. Ziel ist es, mit adäquaten Modellen die Vorgänge in der Atmosphäre bzw. bei der Verbrennung zu verstehen und daraus exakte Vorhersagen abzuleiten. Dazu bedarf es verlässlicher Informationen über die Geschwindigkeitskoeffizienten der Elementarreaktionen.

Eine eingehende Analyse der in der Literatur vorhandenen Daten zeigt, dass häufig Geschwindigkeitskoeffizienten über die Abnahme der Konzentration eines Reaktanten bestimmt wurden. Oft haben die Reaktanten jedoch verschiedene Möglichkeiten miteinander zu reagieren. Zum einen kann es schon beim eigentlichen bimolekularen Elementarschritt verschiedene Reaktionswege geben, beispielsweise kann der Angriff eines Radikals an verschiedenen Stellen erfolgen. Zum anderen kann zunächst ein Reaktionsprodukt gebildet werden, welches anschließend durch Isomerisierung bzw. Dissoziation in verschiedene Produkte übergeht. Aus Untersuchungen der Geschwindigkeitskoeffizienten für die Abnahme der Reaktanten alleine sind in der Regel keine Aussagen über die gebildeten Produkte möglich. Die Reaktion  $\text{OH} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{Produkte} + \text{M}$  ist eines der wenigen Beispiele, bei welchem dies dennoch möglich ist. Die Kenntnis der Produkte und Verzweigungsverhältnisse ist aber ebenfalls wichtig. Haben die gebildeten Produkte verschiedene Reaktivitäten, so wird die Modellierung eines Prozesses, an dem die untersuchte Reaktion beteiligt ist, stark erschwert, wenn man keine Informationen über die Verzweigung der Reaktion hat. Verzweigungsverhältnisse sind in der Regel druck- und temperaturabhängig, weswegen es wichtig ist, Informationen über diese zu erhalten. Beispielsweise können bei Verbrennungsvorgängen große Temperatur- und Druckgradienten auftreten. Dabei können innerhalb von Mikrosekunden Reaktionskanäle „an“- bzw. „abgeschaltet“ werden. Hier reichen die spärlichen Informationen, die die Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten nur für die Abnahme des Eduktes liefern, bei weitem nicht aus, um Flammenfronten oder Inhomogenitäten mit großer Präzision voraussagen zu können.

Die Bestimmung von Verzweigungsverhältnissen bzw. Ausbeuten stellt auch heute noch eine große Herausforderung dar, da Informationen über die verschiedenen Reaktionskanäle erhalten werden müssen. Dies kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Zum einen können die Produkte detektiert werden, was wiederum auf unterschiedlichen Wegen erfolgen kann, je nachdem, ob es sich um stabile oder instabile Produkte handelt. Man kann beispielsweise

stabile Produkte mittels Massenspektrometrie detektieren. Wenn die Anfangskonzentration des Reaktanten bekannt ist und Informationen über den Geschwindigkeitskoeffizienten für die Abnahme des Reaktanten vorliegen, lassen sich damit die Ausbeuten bestimmen. Alternativ kann man die Produkte in situ nachweisen, um neben den Ausbeuten auch Informationen über die Geschwindigkeitskoeffizienten der einzelnen Reaktionskanäle zu erhalten. Generell lässt sich sagen, dass die Bestimmung absoluter Konzentrationen schwierig und in der Regel mit relativ großen Fehlern behaftet ist.

Es existiert eine Vielzahl von Veröffentlichungen, in denen die Abnahme der OH-Radikalkonzentration bei der Reaktion  $\text{OH} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{Produkte} + \text{M}$  detektiert wurde. Auf diese Art und Weise erhält man eine Aussage über die Geschwindigkeit der Abnahme der Konzentration des OH-Radikals. Dabei werden aber keinerlei Informationen über die Produktbildung erhalten. Die Verzweigung in die verschiedenen Reaktionskanäle und damit die Bestimmung der Geschwindigkeitskoeffizienten für die einzelnen Reaktionskanäle wurde bei dieser Reaktion bisher nicht untersucht. Die bisherige Annahme bestand darin, dass bei der Reaktion  $\text{OH} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{Produkte} + \text{M}$  nur Salpetersäure gebildet wird. Es wurde schon lange in der Literatur die mögliche Bildung von peroxysalpetriger Säure, HOONO, diskutiert – eine Quantifizierung der Ausbeute blieb bis heute aus. Für die Modellierung der  $\text{NO}_2$ -Konzentration in der Troposphäre ist es essentiell, exakte Informationen über die Geschwindigkeitskoeffizienten bzw. die Verzweigungsverhältnisse bei der Reaktion  $\text{OH} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{Produkte} + \text{M}$  zu erhalten. Bis heute stimmen die modellierten  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen nicht mit den gemessenen Konzentrationen überein. Die berechneten Konzentrationen überschätzen die gemessenen Konzentrationen deutlich um etwa 10 %. Bei der Reaktion von OH mit  $\text{NO}_2$  sind wie bereits beschrieben, zwei Reaktionsprodukte denkbar: Zum einen kann  $\text{HNO}_3$  gebildet werden, zum anderen HOONO. Es handelt sich demnach um eine Reaktion, bei der zwei mögliche Reaktionswege zur Verfügung stehen.

Im Gegensatz dazu wird bei der Reaktion von OH mit  $\text{C}_2\text{H}_4$  unterhalb einer Temperatur von 600 K im Wesentlichen nur das Addukt  $\beta\text{-C}_2\text{H}_4\text{OH}$  gebildet. Dieses Addukt hat verschiedene Möglichkeiten weiter zu reagieren. Es kann durch Stöße stabilisiert werden, zu  $\text{CH}_2\text{CHOH} + \text{H}$  dissoziieren oder zu  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  isomerisieren. Oberhalb von 600 K gewinnt ein weiterer Reaktionskanal an Bedeutung, die direkte H-Abstraktion, die zu  $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$  führt. Aber auch bei dieser Reaktion ergibt sich ein zu der Reaktion von OH mit  $\text{NO}_2$  ähnliches Bild. Nur in einem Fall wurden die verschiedenen Reaktionskanäle untersucht. Die Möglichkeit der Isomerisierung des Primärproduktes zum Ethoxy macht diese Reaktion auch für die Verbrennung interessant. In der Literatur herrscht allerdings keine Einstimmigkeit darüber, ob

Ethoxy gebildet wird oder nicht. Auch für die Verbrennung ist die Kenntnis der Verzweungsverhältnisse aus oben genannten Gründen jedoch extrem wichtig.

In dieser Arbeit wird anhand von den beiden bereits genannten Reaktionssystemen  $\text{OH} + \text{NO}_2$  und  $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4$  untersucht, inwiefern neben den in der Literatur angegebenen Hauptreaktionswegen auch andere Produkte gebildet werden. Im Falle positiver Ergebnisse sollten die Ausbeuten quantifiziert werden.

### 3. Experimenteller Teil

Da es sich bei den in dieser Arbeit untersuchten Reaktionen um solche mit mindestens einem Radikal als Reaktionspartner handelt, bietet sich die Laserblitzlichtphotolyse zur Erzeugung der Radikale an. Dabei wird ein Vorläufermolekül mit Licht geeigneter Wellenlänge photolysiert, wobei das geforderte Radikal gebildet wird. Da im Allgemeinen nur wenige Prozent des Vorläufers photolysiert werden, kann man die während des Photolyseprozesses neben den gewünschten Radikalen gebildeten Nebenprodukte in der Regel vernachlässigen. Die Konzentration der gebildeten Radikale kann berechnet werden, wenn eine Reihe von Daten aus Experimenten bekannt sind. Einzig der Absorptionsquerschnitt des Vorläufermoleküls und die Quantenausbeute sind nicht aus dem in dieser Arbeit durchgeführten Experiment ermittelbare Größen. Der Absorptionsquerschnitt kann jedoch aus separaten Absorptionsmessungen erhalten werden, die Quantenausbeute aus Untersuchungen der Produktausbeute, zum Beispiel mittels Massenspektrometrie.

In dieser Arbeit wurden die Radikale durch Laserblitzlichtphotolyse hergestellt. Nach der Anregung des Vorläufers zerfällt dieser spontan zu den Radikalen, welche dann mit dem Reaktionspartner reagieren. Die Laserblitzlichtphotolyse legt somit den Zeitnullpunkt fest.

Der Nachweis des Reaktionsfortschrittes kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Es gibt heute eine große Zahl an Nachweistechiken, wie zum Beispiel Absorption (hierzu zählen auch Multipass-Techniken oder die Cavity-Ringdown-Spektroskopie), laserinduzierte Fluoreszenz (LIF), Massenspektroskopie, Raman und viele mehr. In dieser Arbeit wurde der Nachweis der mittels Laserblitzlichtphotolyse erzeugten Spezies durch LIF erbracht. Dabei legen die Fluoreszenzquantenausbeute und der Absorptionsquerschnitt  $\sigma$  die Nachweisgrenze fest. Das heisst, dass man für stark fluoreszierende Teilchen niedrigere Teilchenkonzentrationen nachweisen kann, als für Teilchen mit einer geringen Fluoreszenzquantenausbeute. Für den Fall, dass eine Spezies fluoresziert, stehen zwei Verfahren des Nachweises zur Verfügung, die resonante und die nicht resonante LIF. Die Verfahren unterscheiden sich in dem relativ zur Anregungswellenlänge detektierten Übergang. Bei der resonanten LIF wird Licht der Wellenlänge detektiert, wie es auch zur Anregung verwendet wurde. In dieser Arbeit wurde die Fluoreszenz nicht resonant nachgewiesen, das heisst, die in den längerwelligen Bereich verschobene Fluoreszenzstrahlung wurde detektiert. Die Fluoreszenzstrahlung wird senkrecht zu den einfallenden Laserstrahlen gemessen, um Streustrahlung weitestgehend zu vermeiden. Durch den nicht resonanten Nachweis der Fluoreszenz kann die Streustrahlung weiter vermindert

werden, da Streulicht des Probepuls durch einen Monochromator effizient abgetrennt werden kann.

Die Wahl der Reaktionsbedingungen hängt entscheidend von der Fragestellung ab. In der hier vorliegenden Arbeit wurden zwei Reaktionssysteme untersucht. Die Fragestellung war dabei unterschiedlich, so dass es notwendig war, das eine System im Hochdruckbereich ( $\text{OH} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{Produkte} + \text{M}$ ,  $1 \text{ bar} < p < 650 \text{ bar}$ ) und das andere System im Niederdruckbereich ( $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{M} \rightarrow \text{Produkte} + \text{M}$ ,  $15 \text{ mbar} < p < 400 \text{ mbar}$ ) zu untersuchen. Die Wahl der Reaktionsbedingungen, insbesondere die Wahl des Druckes, beeinflusst die Auslegung der Reaktionszelle. Während für hohe Drücke eine massive Zelle mit kleinem Volumen notwendig ist, die Drücken bis zu 1000 bar standhalten kann, wird für Drücke kleiner 1 bar eine Zelle mit großem Volumen benötigt, um Spezies-Wand Interaktionen zu minimieren.

All diese Anforderungen können jedoch erfüllt werden und eine kinetische Messung ermöglichen. Im Folgenden wird ausführlich auf die einzelnen Faktoren des Experimentes eingegangen.

### 3.1. Die gesättigte laserinduzierte Fluoreszenz

Die Tatsache, dass man die Fluoreszenz von Molekülen und Radikalen zum Nachweis eben dieser Teilchen verwenden kann und dass mittels der Fluoreszenz Aussagen über die Konzentration der beobachteten Spezies gemacht werden können, hat ihren Ursprung in der Mitte der siebziger Jahre.<sup>1-3</sup> Damals suchte man nach Alternativen zur Bestimmung von Konzentrationen im sub-ppm Bereich. Die auf Ramanmessungen basierenden Techniken konnten Konzentrationen unter 100 ppm bei 1 bar nicht mehr detektieren. Die große Sensitivität der Fluoreszenzmessung (LIF, „laser induced fluorescence“) und im Speziellen der gesättigten laserinduzierten Fluoreszenzmessung (s-LIF, „saturated“-LIF) führte dazu, dass s-LIF die auf Raman basierenden Methoden bei der Bestimmung von Konzentrationen von Teilchen in Flammen vollständig verdrängte.<sup>4-6</sup> Allerdings gelang die Detektion von Radikalen mittels laserinduzierter Fluoreszenz bei hohen Drücken erst im Jahre 1991 in der Arbeitsgruppe von Hippler.<sup>7,8</sup> Hier konnte gezeigt werden, dass das Problem der Abnahme der Fluoreszenzquantenausbeute mit steigendem Druck durch die Wahl eines geeigneten Stoßpartners (wie z. B. He) gelöst werden konnte und somit kinetische Untersuchungen mittels laserinduzierter Fluoreszenz auch bei hohen Drücken durchgeführt werden konnten.

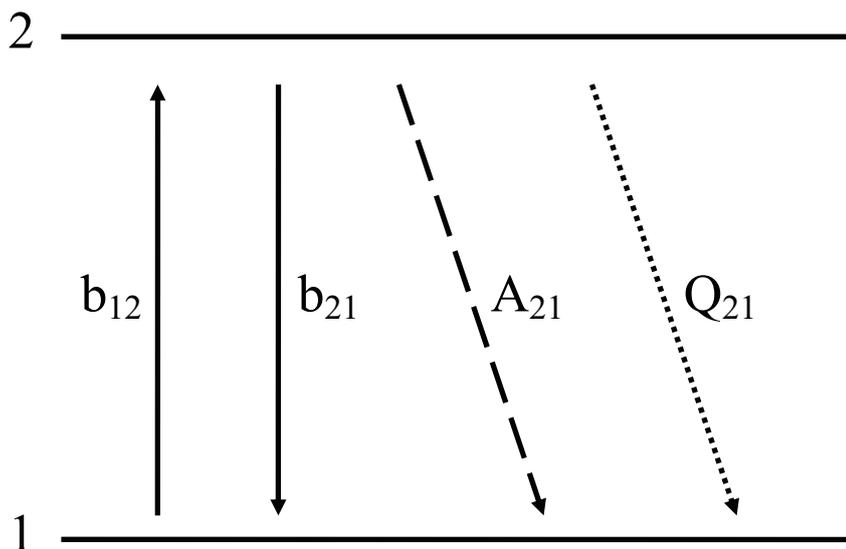


Abb. 3.1: Zwei-Niveau-Modell zur qualitativen Beschreibung der laserinduzierten Fluoreszenz.