

## Reaktionskinetik

◆ Ein zentrales Anliegen der Reaktionskinetik ist es, eine chemische Transformation in all ihren Facetten zu verstehen und letztendlich im Hinblick auf ihre Anwendung modellieren zu können. Dazu ist eine möglichst detaillierte Beschreibung der Elementarschritte notwendig. Als wichtige, praxisrelevante Beispiele seien an dieser Stelle die Verbrennung, die Chemie der Atmosphäre, die Astrochemie und Gasphasenabscheidungsprozesse (CVD) genannt.

Die stoffliche Breite des Themas sprengt den Rahmen eines Trendberichtes. Daher liegt hier der Schwerpunkt auf aktuellen Entwicklungen der Gasphasenkinetik, nachdem in den letzten Jahren heterogene Reaktionssysteme im Vordergrund standen. Anhand von Beispielen schlägt dieser Beitrag einen Bogen von der Untersuchung isolierter Elementarreaktionen über die Charakterisierung begrenzter Reaktionssysteme bis hin zum globalen Mechanismus.

Durch das Wechselspiel von neuen experimentellen Verfahren, theoretischen Ansätzen und praktisch motivierten Untersuchungen ist die Gasphasenkinetik auch nach jahrzehntelanger Forschungsarbeit eine lebendige Disziplin und nach wie vor für Überraschungen gut.

## Elementarreaktionen

◆ In den letzten Jahren hat sich die Geschwindigkeitskartographie (Velocity Mapping) zur zustandsaufgelösten Untersuchung der photoinduzierten Zerfallsdynamik kleiner Moleküle bewährt. Sie ist eine hochauflösende Variante der Ionen-Abbildungs-Spektroskopie (Ion Imaging). Das zu untersuchende Molekül wird in einer Molekularstrahlapparatur photodissoziiert und die daraufhin expandierende 3D-Fragmentwolke nach zustandsaufgelöster Ionisierung als 2D-Projektion nachgewiesen (Abbildung 1). Aus den erhaltenen 2D-Ringstrukturen lässt sich dann durch Abel-Inversion die ursprüngliche 3D-Verteilung der Fragmente rekonstruieren, vorausgesetzt die Fragmentwolke ist axialsymmetrisch. Alternativ kann die Abbildung durch Vorwärtsfaltung in Kombination mit statistischen Verfahren modelliert werden.<sup>1)</sup> Letztlich erhält man Auskunft über die korrelierten Geschwindigkeits- und Winkelverteilungen der Photodissoziationsprodukte.

Die Methode war bisher im Wesentlichen auf Zerfallsreaktionen beschränkt, da die reaktive Streuung, die bei der Untersuchung bimolekularer Reaktionen mit gekreuzten Molekularstrahlen entsteht, im Allgemeinen nicht axialsymmetrisch ist. Einen Ausweg bietet hier das von der Gruppe um Suits und parallel

von Liu weiterentwickelte Slice Imaging.<sup>2)</sup> Durch eine spezielle Ionenoptik lässt sich die ionisierte Fragmentwolke vor der Detektion derart in Flugrichtung strecken, dass sich die 3D-Verteilung durch schnelles Schalten des Detektors scheibenweise (sliced) detektieren lässt. Dies öffnet einen Weg zur schnellen und intuitiven Untersuchung der Dynamik bimolekularer Reaktionen. Erste Ergebnisse zu den Reaktionen  $O + C_5H_{12}$ ,  $F + CD_4$  und  $OH + CD_4$  zeigen, dass mit der Methode die korrelierten differentiellen Streuquerschnitte der Produkte direkt und zustandsselektiv messbar sind.<sup>2,3)</sup>

Für die meisten Reaktionen stehen bisher keine so detaillierten experimentellen Ergebnisse zur Verfügung. Mit steigender Komplexität der Reaktionspartner gestaltet sich mitunter bereits die Messung der thermischen Geschwindigkeitskonstanten so schwierig, dass komplett auf theoretische Verfahren zurückgegriffen werden muss. Durch quantenchemische Programme zur Charakterisierung der Potentialfläche in Kombination mit kinetischen Programmen (z.B. Multiwell, Variflex, Polyrate, ChemRate) lassen sich mittlerweile für zahlreiche, auf komplexen Potentialflächen ablaufende Reaktionen recht zuverlässige Voraussagen über Produkte und Geschwindigkeitskonstanten machen. Ein anschauliches Beispiel, bei dem Ergebnisse einer Rechnung Lehr-

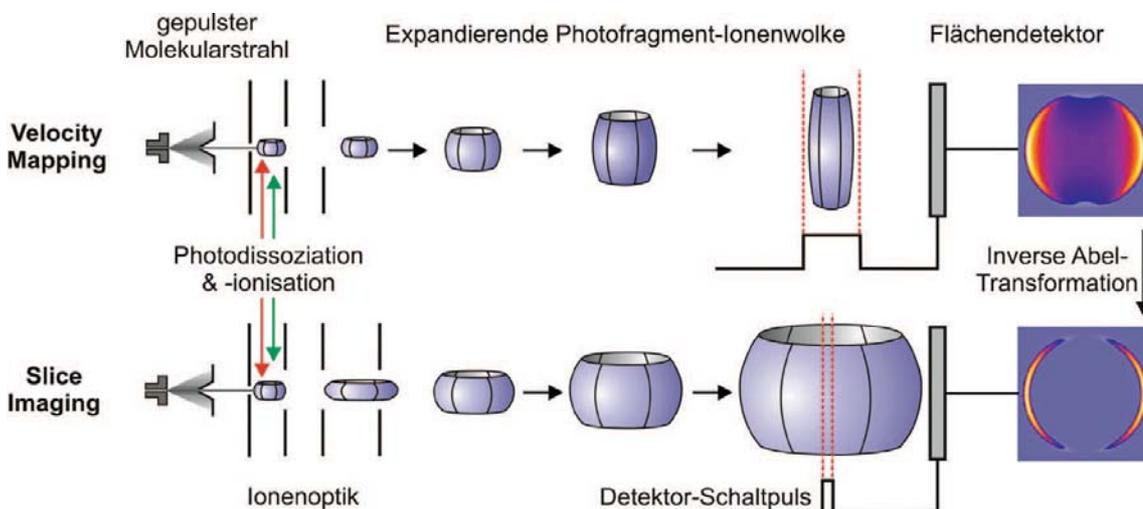
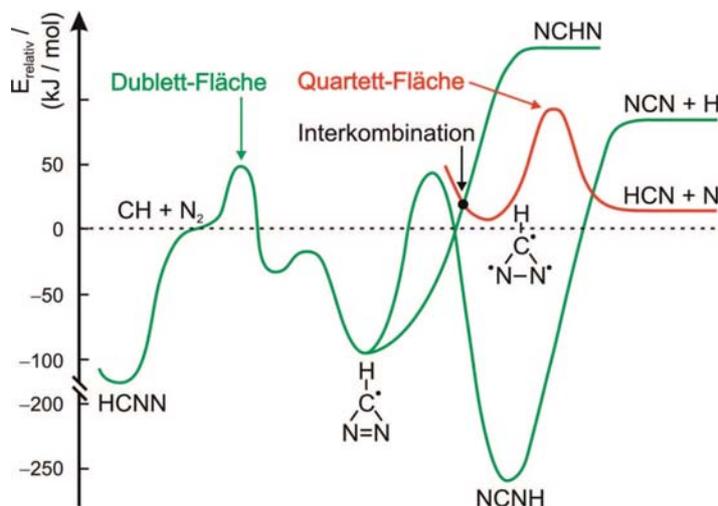
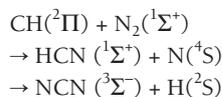


Abb. 1. Einfaches Imaging-Experiment zur zustandsaufgelösten Untersuchung einer Photodissoziationsreaktion. Durch Slice Imaging lässt sich die gesamte Ionenfragmentwolke sukzessiv abfragen. Daher eignet sich die Methode neuerdings auch zur Untersuchung bimolekularer Reaktionen mit gekreuzten Molekularstrahlen.

Abb. 2.  
Reaktionskoordinaten-Diagramm für die Reaktion  $\text{CH}({}^2\Pi) + \text{N}_2({}^1\Sigma^+)$ .<sup>4)</sup>



buchwissen in Frage stellen, ist die Reaktion  $\text{CH} + \text{N}_2$ , die bei der Bildung des prompt-NO in Kohlenwasserstoffflammen nach dem Fenimore-Mechanismus eine zentrale Rolle spielt. Bisher wurde angenommen, dass die über einen Additionskomplex (Abbildung 2) verlaufende Reaktion bei hohen Temperaturen gemäß



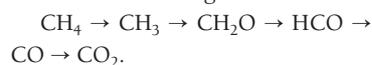
die spin-verbotenen Produkte  $\text{HCN} + \text{N}$  liefert. Die Gruppe um Lin hat aber gezeigt, dass ein spin-erlaubter Reaktionskanal zum  $\text{NCN}$  existiert, dessen Oxidation in Folgereaktionen zum  $\text{NO}$  führt.<sup>4,5)</sup> Tatsächlich wurde  $\text{NCN}$  bereits in Flammen detektiert,<sup>6)</sup> der Nachweis als direktes Produkt der Reaktion  $\text{CH} + \text{N}_2$  steht aber noch aus.

### Reaktionssysteme

◆ Häufig lassen sich Elementarreaktionen nicht komplett isoliert von Neben- und Folgereaktionen untersuchen. In solchen Fällen helfen hochempfindliche Nachweisverfahren weiter, welche die Untersuchung hochverdünnter Reaktionsmischungen ermöglichen und somit die ablaufende Chemie auf ein überschaubares Reaktionssystem reduzieren. Zum quantitativen Nachweis kleinster Absorptionen hat sich die ultrasensitive Cavity-Ringdown-Spektroskopie (CRDS) bewährt. Im ein-

fachsten Fall misst sie die zeitliche Dämpfung eines in einen Resonator hoher Güte eingekoppelten Laserpulses (Abbildung 3). Mit neuen CRDS- und CEAS-Varianten (Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy) gelangen mittlerweile Messungen im Wellenlängenbereich von  $\lambda = 200 \text{ nm}$  bis  $3,2 \text{ mm}$  einschließlich des Terahertzbereichs<sup>7,8)</sup> und vermehrt auch in der kondensierten Phase.<sup>9)</sup> Noch empfindlicher geht es mit NICE-OHMS (Noise-Immune Cavity-Enhanced Optical Heterodyne Molecular Spectroscopy), einer technisch aufwendigen Kopplung von CEAS und der ebenfalls sehr empfindlichen frequenzmodulierten Spektroskopie. Diese Methode wurde nun erstmals auch zum Nachweis einer transienten Spezies,  $\text{NH}_2$ , eingesetzt.<sup>10)</sup>

Beispiel für die Untersuchung eines Reaktionssystems geben zahlreiche Arbeiten zur Hochtemperaturchemie des Formaldehyds. Genaue kinetische Daten über die Reaktionen des Formaldehyds und des  $\text{HCO}$ -Radikals sind zur Modellierung von Verbrennungsprozessen unerlässlich, da beide Spezies auf dem Hauptoxidationsweg von Kohlenwasserstoffen liegen:



$\text{HCO}$ -Radikale entstehen dabei durch direkten thermischen Zerfall des Formaldehyds und durch dessen Reaktion mit  $\text{H}$ -Atomen oder  $\text{OH}$ -Radikalen. Mit modernen Ana-

lyseverfahren ließen sich die teilweise sehr großen Unsicherheiten in den Hochtemperatur-Geschwindigkeitskonstanten reduzieren. Beispiele sind der Nachweis von  $\text{HCO}$  hinter Stoßwellen mit frequenzmodulierter Spektroskopie<sup>11)</sup> und die (seit 25 Jahren erwartete) theoretische Behandlung des thermischen unimolekularen Mehrkanal-Zerfalls von Formaldehyd.<sup>12)</sup> Interessanterweise gibt es beim  $\text{CH}_2\text{O}$  neben den gut dokumentierten „normalen“ Zerfallskanälen,  $\text{H}_2 + \text{CO}$  (molekulare Eliminierung) und  $\text{H} + \text{HCO}$  (einfache Bindungsspaltung), einen dritten, ungewöhnlichen Kanal, der ebenfalls  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}$  bildet. Wie Slice Imaging zur zustandsaufgelösten Geschwindigkeitsverteilung der nach Photoanregung gebildeten  $\text{CO}$ -Fragmente gezeigt haben, handelt es sich bei diesem Kanal um eine intramolekulare  $\text{H}$ -Transfer-Reaktion. In Übereinstimmung mit Trajektorienrechnungen auf einer neuen globalen Potentialfläche des Formaldehyds kann sich demnach eines der beiden  $\text{H}$ -Atome vor der eigentlichen  $\text{H}$ -Abstraktion relativ frei auf der Potentialfläche bewegen (roaming atom).<sup>13)</sup>

### Globale Mechanismen

◆ Zur Modellierung realer Systeme existieren umfangreiche, ständig weiterentwickelte Reaktionsmechanismen, die im Internet abrufbar sind.

MOZART-3 (Model for OZone And Related chemical Tracers) ist bei-



**Gernot Friedrichs**, Jahrgang 1969, studierte Chemie in Göttingen und promovierte 1999 bei Heinz Georg Wagner mit einem Thema zur

Hochtemperaturkinetik kleiner Radikale. Bis Ende 2001 war er bei Ronald K. Hanson an der Stanford University, USA, und ist seitdem Assistent an der Universität Kiel in der Gruppe von Friedrich Temps. Sein Forschungsschwerpunkt liegt in der Untersuchung isolierter Elementarreaktionen.

spielsweise ein im wahrsten Sinne des Wortes globales Transportmodell zur Simulation der Zusammensetzung der Atmosphäre. Der MCM (Master Chemical Mechanismus) konzentriert sich hingegen auf die mechanistische Beschreibung des Abbaus flüchtiger organischer Stoffe in der Troposphäre.<sup>14)</sup> Weniger akronymisch geht es bei der Verbrennung zu, bei der zur Modellierung der Rußbildung meist Erweiterungen des Wang/Frenklach-Mechanismus dienen und die n-Heptan-Oxidation nach Curran, Pitz und Westbrook beschrieben wird.

Ein aktuelles Forschungsgebiet der Atmosphärenchemie betrifft die Rolle reaktiver Brom-Spezies.<sup>15)</sup> Simulationen der atmosphärischen Zusammensetzung geben dabei die Bedeutung des BrO-Radikals gut wieder, die es für den katalytischen Abbau des Ozons in der Stratosphäre und für die vereinzelte Entstehung des bodennahen troposphärischen Ozonlochs durch die so genannte Bromexplosion im polaren Frühling hat.

Boden-, ballon- und satellitengestützte Messungen weisen darauf hin, dass auch in der freien Troposphäre ständig bis zu 1 ppt BrO-Radikale vorhanden sind. Zum einen sagen Modelle, die diese zusätzliche Bromchemie berücksichtigen, regional eine bis zu 40% niedrigere Ozonkonzentration voraus als Modelle, die diese Bromchemie nicht enthalten. Zum anderen beschleunigt BrO die Oxidation des Dimethylsulfids, das ein Vorläufer zur Bildung von Kondensationskeimen ist.<sup>16)</sup>

Darüber hinaus leiten Salawitch et al. aus atmosphärischen BrO-Messungen ab, dass auch in der unteren Stratosphäre bis zu 8 ppt BrO vorhanden sind.<sup>17)</sup> Dieses BrO führt durch den mit der Reaktion  $\text{BrO} + \text{HO}_2$  eingeleiteten Katalysezyklus zu zusätzlichem Ozon-Verlust. Mit diesen Ergebnissen stimmen die berechneten und die tatsächlich gemessenen globalen Ozontrends nun besser überein.

Die zur Simulation realer Systeme verwendeten mächtigen Mechanis-

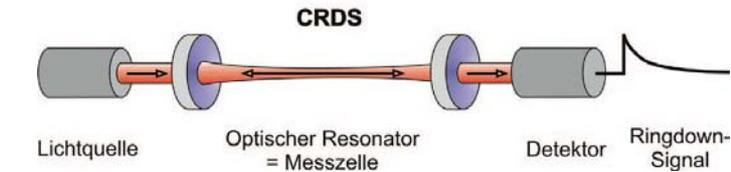


Abb. 3. Aufbau der ultra-sensitiven Cavity Ringdown (CRDS) und Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy (CEAS). Unter den neuen Varianten der Methode finden sich Weiterentwicklungen zur zeitaufgelösten Untersuchung schneller Reaktionen, etwa eSKaR: extended Simultaneous Kinetics and Ringdown, BBB: bounce-by-bounce und zur Messung in der kondensierten Phase, etwa DL: direct liquid, EW: evanescent wave, FL: fiber loop.

men dürfen nicht darüber hinwegtäuschen, dass die Chemie, die den Prozessen zugrunde liegt, in vielen Fällen noch nicht ganz verstanden ist. Beispielsweise wird eine größere Anpassung der Verbrennungsmechanismen notwendig sein, damit sie die kürzlich von Taatjes et al. als wichtige Flammenintermediate identifizierten Enole berücksichtigen. Mit Vakuum-UV-Synchrotronstrahlung haben die Autoren die Enole neben ihren Keto-Tautomeren in hohen Stoffmengenanteilen (bis zu 1‰) durch Photoionisation in Flammen nachgewiesen.<sup>18)</sup> Da die Enol-Konzentrationen 10 bis 100 Mal höher waren als die entsprechenden thermodynamischen Keto-Enol-Gleichgewichtskonzentrationen, müssen die Enole in direkten Reaktionen entstehen. Für das einfachste Enol, den Vinylalkohol, kommt dabei insbesondere die Reaktion  $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4$  in Frage. Einer theoretischen Arbeit zufolge bildet diese Reaktion bei hohen Temperaturen neben den Produkten der direkten Abstraktionsreaktion,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{C}_2\text{H}_3$ , auch in hohen Ausbeuten  $\text{CH}_2\text{CHOH}$  und H-Atome.<sup>19)</sup>

Hiermit schließt sich der Kreis zur Untersuchung einer Elementarreaktion, die voraussichtlich bereits beim nächsten Trendbericht ein fester Bestandteil des globalen Mechanismus sein wird.

Gernot Friedrichs,  
Institut für Physikalische Chemie  
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel  
gfriedr@phc.uni-kiel.de

- 1) F. Renth, J. Riedel, F. Temps, Rev. Sci. Instrum 2006, 77 (3), im Druck.
- 2) D. Townsend, W. Li, S. K. Lee, R. L. Gross, A.G. Suits, J. Phys. Chem. A 2005, 109, 8661.
- 3) B. Zhang, W. Shiu, K. Liu, J. Phys. Chem. A 2005, 109, 8983.
- 4) L. V. Moskaleva, M. C. Lin, Proc. Combust. Inst. 2000, 28, 2393.
- 5) R. S. Zhu, M. C. Lin, Int. J. Chem. Kinet. 2005, 37, 593.
- 6) G. P. Smith, Chem. Phys. Lett. 2003, 367, 541.
- 7) M. Snee, S. Hannemann, E. J. van Duijn, W. Ubachs, Opt. Lett. 2004, 29, 1378.
- 8) R. Schiwon, G. Schwaab, E. Bründermann, M. Havenith, Appl. Phys. Lett. 2005, 86, 201116.
- 9) C. Vallance, New J. Chem. 2005, 29, 867.
- 10) J. Bood, D. L. Osborn, A. McIlroy, Poster PHYS-396, 227th ACS National Meeting, Anaheim, CA/USA, 2004.
- 11) M. Colberg, G. Friedrichs, J. Phys. Chem. A 2006, 110, 160.
- 12) J. Troe, J. Phys. Chem. A. 2005, 109, 8320.
- 13) D. Townsend, S. A. Lahankar, S. K. Lee, S. D. Chambreau, A. G. Suits, X. Zhang, J. Rheinecker, L. B. Harding, J. M. Bowman, Science 2004, 306, 1158.
- 14) <http://gctm.acd.ucar.edu/mozart>;  
<http://www.chem.leeds.ac.uk/Atmospheric/MCM/mcmproj.html>.
- 15) P. S. Monks, Chem. Soc. Rev. 2005, 34, 376.
- 16) R. von Glasow, R. von Kuhlmann, M. G. Lawrence, U. Platt, P. J. Crutzen, Atmos. Chem. Phys. 2004, 4, 2481.
- 17) R. J. Salawitch, D. K. Weisenstein, L. J. Kovalenko, C. E. Sioris, P. O. Wennberg, K. Chance, M. K. W. Ko, C. A. McLinden, Geophys. Res. Lett. 2005, 32, L05811.
- 18) C. A. Taatjes, N. Hansen, A. McIlroy, J. A. Miller, J. P. Senosiain, S. J. Klippenstein, F. Qi, L. Sheng, Y. Zhang, T. A. Cool, J. Wang, P. R. Westmoreland, M. E. Law, T. Kasper, K. Kohse-Höinghaus, Science 2005, 308, 1887.
- 19) J. P. Senosiain, J. A. Miller, S. J. Klippenstein, Vortrag C21, 4th Joint Meeting of the U.S. Sections of the Combustion Institute, Philadelphia, PA/USA, 2005.

