

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
1 Einleitung	4
2 Experimentelle Grundlagen	8
2.1 Gesättigte laserinduzierte Fluoreszenz	9
2.2 Experimenteller Aufbau	12
2.3 Das Messprogramm	17
2.4 Herstellung der Gasmischungen	19
2.5 Fehlerbetrachtung	19
3 Theoretische Grundlagen	22
3.1 SSH-Theorie	22
3.2 Theorie des Übergangszustandes	24
3.3 Mastergleichungen für reaktive Prozesse	25
3.3.1 Die Mastergleichung für thermisch aktivierte Systeme	26
3.3.2 Mastergleichung für chemisch aktivierte Systeme	28
3.3.2.1 Komplexbildende bimolekulare Reaktion	28
3.3.2.2 Mastergleichung für komplexbildende bimolekulare Reaktionen	31
3.3.3 Stoßübergangswahrscheinlichkeiten	35
3.4 Spezifische Geschwindigkeitskonstanten	38
3.4.1 Starrer Übergangszustand	41
3.4.2 Lockerer Übergangszustand	41
3.5 Troe-Parametrisierung	44

III

4	Die stoßinduzierte Relaxation des NCN-Radikals	46
4.1	Einleitung	46
4.2	Experimentelle Details	52
4.3	Synthese von Cyanazid	53
4.4	LIF-Anregungsspektren	55
4.4.1	NCN	55
4.4.2	CN	60
4.5	Intensitäts-Zeit-Profile	65
4.6	Ergebnisse und Diskussion	67
4.6.1	Experimentelle Ergebnisse	67
4.6.2	Vergleich mit der Literatur	69
4.6.3	Vergleich mit den Vorhersagen der SSH-Theorie	70
4.6.4	Kinetische Modellierungen	75
4.7	Zusammenfassung	78
5	Die Reaktion von NCN mit NO₂	80
5.1	Einleitung	80
5.2	Berechnung der NO ₂ -Konzentration	83
5.3	Experimentelle Details	85
5.4	Ergebnisse und Diskussion	86
5.4.1	Auswertung	86
5.4.2	Experimentelle Ergebnisse	88
5.4.3	Kinetische Modellierungen	89
5.4.4	Diskussion	93
5.4.5	Troe-Parametrisierung	100
5.5	Zusammenfassung und Ausblick	102
6	Stoßinduzierte Relaxation des CH₂I-Radikals und seine Reaktionen mit NO und O₂	104
6.1	Einleitung	104
6.2	Intensitäts-Zeit-Profile	109

6.3	Die Kinetik des CH_2I -Radikals	112
6.3.1	Experimentelle Details	112
6.3.2	Identifizierung des CH_2I -Radikals	114
6.3.3	Die Schwingungsrelaxation des CH_2I -Radikals	117
6.3.4	Die Reaktion von CH_2I mit O_2	121
6.3.5	Die Reaktion von CH_2I mit NO	126
6.4	OH-Bildung in der Reaktion von CH_2I mit O_2	129
6.4.1	Experimentelle Details	129
6.4.2	Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	130
6.4.3	Modellierung der Intensitäts-Zeit-Profile	134
6.5	Fluoreszenzkalibrierungen und Bestimmung der OH-Ausbeute	141
6.5.1	Das Referenzsystem Cl_2 , CH_3OH , O_2 und NO	142
6.5.2	Kalibrierung von Formaldehyd	148
6.5.3	Ergebnisse und Diskussion	149
6.5.4	Fehlerbetrachtung	152
6.6	Zusammenfassung und Ausblick	153

7 Anhang 155

7.1	Lennard-Jones-Parameter	155
7.2	Die stoßinduzierte Relaxation des NCN	156
7.2.1	Experimentelle Bedingungen	156
7.2.2	Analytische Lösung für den CIISC Mechanismus	158
7.3	Die Reaktion von NCN mit NO_2	159
7.3.1	Experimentelle Bedingungen	159
7.3.2	Moleküldaten	161
7.4	Stoßinduzierte Relaxation des CH_2I -Radikals und seine Reaktionen mit NO und O_2	163
7.4.1	Die Schwingungsrelaxation des CH_2I -Radikals	163
7.4.2	Die Reaktion von CH_2I mit O_2	164
7.4.3	Die Reaktion von CH_2I mit NO	165
7.4.4	Die OH-Ausbeute aus der Reaktion von CH_2I mit O_2	166

7.4.5	Geschwindigkeitskonstanten zur Modellierung des Referenz-	
	systems Cl_2 , CH_3OH , O_2 und NO	167

Literaturverzeichnis	171
-----------------------------	------------

Publikationen	185
----------------------	------------