

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	I
Zusammenfassung	1
1 Allgemeine Einleitung	5
2 Theoretische Grundlagen	9
2.1 Photophysikalische Grundlagen	9
2.1.1 Optische Anregung und Folgeprozesse	9
2.1.2 Gesättigte laserinduzierte Fluoreszenz	12
2.1.3 Photodissoziation, Erzeugung von Radikalen	13
2.2 Reaktionskinetische Grundlagen	15
2.2.1 Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante	18
2.2.2 Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante	19
2.2.3 Theorie des Übergangszustands	21
2.2.4 Komplexbildende bimolekulare Reaktionen	23
2.3 Kinetischer Isotopeneffekt	28
3 Experimentelle Grundlagen	33
3.1 Erzeugung und Nachweis von OH-Radikalen	33
3.2 Technik der laserinduzierten Fluoreszenz: Apparativer Aufbau	35
3.2.1 Messprozess	35
3.2.2 Hochdruckapparat	36
3.2.3 Reaktionszelle der Hochdruckapparat	39
3.2.4 Niederdruckapparat	40
3.2.5 Reaktionszelle der Niederdruckapparat	43
3.3 Herstellung der Gasmischungen	44
3.4 Fehlerbetrachtung	46
4 Die Reaktion von Methylformiat (MeFo) mit OH-Radikalen	49
4.1 Einleitung	49
4.2 Experimentelle Durchführung	54
4.2.1 Die Reaktion von MeFo mit OH-Radikalen	54

4.2.2	Die Reaktion von MeFo-d1, MeFo-d3 und MeFo-d4 mit OH-Radikalen	56
4.3	Auswertung	58
4.4	Ergebnisse und Diskussion	62
4.4.1	Ergebnisse der Reaktion von MeFo mit OH-Radikalen	62
4.4.2	Ergebnisse der Reaktion von MeFo-d1, MeFo-d3 und MeFo-d4 mit OH-Radikalen	72
4.4.3	Diskussion	76
4.5	Fazit und Ausblick	81
5	Die Reaktion von Dimethylcarbonat (DMC) mit OH-Radikalen	83
5.1	Einleitung	83
5.2	Experimentelle Durchführung	86
5.2.1	Die Reaktion von DMC mit OH-Radikalen	86
5.2.2	Die Reaktion von DMC-d6 mit OH-Radikalen	87
5.3	Auswertung	88
5.4	Ergebnisse und Diskussion	91
5.4.1	Die Reaktion von DMC mit OH-Radikalen	91
5.4.2	Die Reaktion von DMC-d6 mit OH-Radikalen	103
5.5	Fazit und Ausblick	106
6	Formaldehyd als Reaktionsprodukt: Bestimmung der Ausbeute in der Reaktion von Ethylen mit OH-Radikalen	107
6.1	Einleitung	107
6.2	Detektion von Formaldehyd	109
6.2.1	Spektroskopische Eigenschaften von Formaldehyd	109
6.2.2	Nachweis von Formaldehyd bei der Reaktion $C_2H_4 + OH$	111
6.3	Das Referenzsystem Cl_2 , CH_3OH und O_2	113
6.4	Intensitäts-Zeit-Profile von Formaldehyd: Einfluss der Reaktoreigenschaften	115
6.5	Fazit und Ausblick	120
7	Abschließende Betrachtungen	123

A Anhang	125
A.1 Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von deuteriertem MeFo und DMC mit OH-Radikalen	125
A.2 Modifizierte Arrhenius-Ausdrücke der Reaktion von deuteriertem und un- deuteriertem MeFo und DMC mit OH-Radikalen	128
A.3 Verwendete Chemikalien	129
A.4 Kinetisches Modell zur Berechnung der Konzentrations-Zeit-Profile im Referenzsystem aus Cl ₂ , CH ₃ OH und O ₂	130
A.5 NMR-Spektren von MeFo, MeFo-d1, MeFo-d3 und MeFo-d4	131
Literaturverzeichnis	137
Veröffentlichungen	145