

# **Spektroskopische und kinetische Untersuchungen von Propoxy- und Butoxy-Radikalen mittels Laser-induzierter Fluoreszenz**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

**Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)**

Dem Fachbereich Chemie der  
Universität Essen

vorgelegt von  
Christian Lotz  
aus Wanne-Eickel jetzt Herne

Essen 2002

Vorsitzender:	Prof. Dr. P. Rademacher
Referent:	Prof. Dr. R. Zellner
Korreferent:	Prof. Dr. F. Stuhl
Tag der mündlichen Prüfung:	18. März 2002

Für Ulrike, Muriel Kristin und Thorben Alexander

*„Entschlossenheit im Unglück ist immer der halbe Weg zur Rettung“*

Johann Heinrich Pestalozzi (1746-1827)  
(Schweizer Pädagoge und Sozialreformer)

## Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von April 1998 bis Januar 2002 im Rahmen meiner Tätigkeit am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Essen auf Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Reinhard Zellner, dem mein besonderer Dank für die Bereitstellung des Themas und die Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit unter so ausgezeichneten Arbeitsbedingungen gilt.

Herrn Prof. Dr. Friedrich Stuhl danke ich recht herzlich für die Übernahme des Korreferates.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Arbeitsgruppe danke ich für ihre stetige Hilfsbereitschaft und Unterstützung, die zu einem überaus freundschaftlichen und kollegialem Arbeitsklima beigetragen haben. Hervorheben möchte ich dennoch einige: Herrn Dr. Axel Hoffmann sei Dank ausgesprochen für die Hilfe bei der Beseitigung von technischen Problemen mit den verwendeten Lasersystemen. Den Herren Gerd Dippel, Dr. Werner Kummer, Dr. Helge Reinhardt und Carsten Lomann danke ich für ihre Diskussionsbereitschaft und das stets freundliche und angenehme Arbeitsklima im Büro „A23“.

Ein ganz besonderer Dank gebührt an dieser Stelle meinem Laborkollegen Herrn Dr. Dirk Hölscher, zum einen für das reibungslose und fruchtbare Zusammenarbeiten an der LIF-Apparatur, zum anderen für seine stetige Hilfs- und Diskussionsbereitschaft.

Dirk Gründer und Fritz Stricker sowie den Mitarbeitern der Werkstätten danke ich für die Hilfe bei der Lösung kleinerer und größerer technischer Probleme, der man sich immer sicher sein konnte.

Die Liste derjenigen, denen ich zu Dank verpflichtet bin, wäre ohne die Erwähnung meiner Frau Ulrike und unseren Kindern Muriel Kristin und Thorben Alexander unvollständig. Die Auflistung aller Dinge, die sie für mich getan haben, in denen sie mich unterstützt und mit denen sie mir Freude bereitet haben, scheint mir endlos. Ohne sie wäre mein Leben unvollkommen. Dank gebührt natürlich auch meinen Eltern und meiner Schwester Claudia nebst Familie für die immerwährende liebevolle Unterstützung während meines gesamten Chemiestudiums.

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Experimenteller Aufbau und Grundlagen der Meßmethode</b>	<b>7</b>
2.1 Zusammenfassende Übersicht	7
2.2 Reaktionszelle	9
2.3 Gasdosierung und Konzentrationsbestimmung	11
2.4 Lasersysteme zur Photolyse der Reaktanden und elektronischen Anregung der Alkoxy-Radikale	14
2.4.1 Excimerlaser	14
2.4.2 Farbstofflasersystem	14
2.4.3 Nd:YAG Laser	15
2.5 Detektionssystem	16
2.6 Signalaufnahme und -verarbeitung	17
2.7 Fluoreszenzmessung und Photofragment-Emission	20
2.8 Absorptionsmessung	23
2.9 Darstellung und Reinheit der verwendeten Gase und Chemikalien	23
2.10 Auswertungsmethode der kinetischen Experimente unter Bedingungen pseudoerster Ordnung	25
2.11 Grundlagen der Laser-induzierten Fluoreszenz	29
<b>3 Untersuchungen zur Spektroskopie von Alkoxy-Radikalen</b>	<b>39</b>
3.1 Erzeugung der Alkoxy-Radikale	39
3.1.1 UV-Absorptionsspektren der Alkylnitrite	42
3.1.2 Alkylnitrite als photochemische Radikalvorläufer	46
3.1.3 UV-Absorptionsspektrum von Di- <i>tert</i> -Butylperoxid	48
3.1.4 Di- <i>tert</i> -Butylperoxid als photochemischer Radikalvorläufer	49
3.2 Fluoreszenznachweis von Alkoxy-Radikalen	51
3.2.1 iso-Propoxy	52
3.2.2 n-Propoxy	58
3.2.3 <i>tert</i> -Butoxy	64
3.2.4 2-Butoxy	71
3.2.5 1-Butoxy und iso-Butoxy	77

---

3.2.7 Vergleichende Zusammenfassung der spektroskopischen Konstanten der untersuchten Alkoxy-Radikale	82
3.3 Fluoreszenzlöschung elektronisch angeregter Alkoxy-Radikale	85
3.3.1 Strahlungslebensdauer und Löschverhalten von elektronisch angeregtem <i>tert</i> -Butoxy	86
3.3.2 Strahlungslebensdauer und Löschverhalten von elektronisch angeregtem 2-Butoxy	89
<b>4 Untersuchungen zur Kinetik von Alkoxy-Radikalen</b>	<b>93</b>
4.1 Kinetik des <i>tert</i> -Butoxy-Radikals	94
4.1.1 Die Reaktion $tert\text{-C}_4\text{H}_9\text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{Produkte}$	94
4.1.2 Die Reaktion $tert\text{-C}_4\text{H}_9\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{Produkte}$	101
4.1.3 Die Reaktion $tert\text{-C}_4\text{H}_9\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Produkte}$	108
4.1.4 Die Reaktion $tert\text{-C}_4\text{H}_9\text{O} + \text{Di-}tert\text{-Butylperoxid} \rightarrow \text{Produkte}$	110
4.1.5 Unimolekularer Zerfall des <i>tert</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O-Radikals	112
4.1.6 Die Reaktion $tert\text{-C}_4\text{H}_9\text{O} + \text{Propan/n-Butan} \rightarrow \text{Produkte}$	123
4.2 Kinetik des 2-Butoxy-Radikals	126
4.2.1 Die Reaktion $2\text{-C}_4\text{H}_9\text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{Produkte}$	126
4.2.2 Die Reaktion $2\text{-C}_4\text{H}_9\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{Produkte}$	133
4.2.3 Die Reaktion $2\text{-C}_4\text{H}_9\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Produkte}$	139
4.2.4 Unimolekularer Zerfall des 2-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O-Radikals	147
<b>5 Zusammenfassung</b>	<b>158</b>
<b>6 Anhang</b>	<b>165</b>
6.1 Berechnung der Reaktandenkonzentration im Flußreaktor	165
6.2 Berechnung der Radikalkonzentration im Reaktor	166
6.3 Standardbildungsenthalpien	167
6.4 Beschreibung von Diffusionseffekten im Reaktor	168
<b>7 Literaturverzeichnis</b>	<b>174</b>

## 1 Einleitung

Obwohl Ozon in allen Höhen der Erdatmosphäre auftritt, ist es für das Ökosystem Erde in zwei Höhegebieten von besonderer Bedeutung. Während in der mittleren Stratosphäre, ca. 20-30 km oberhalb des Erdbodens, die Ozonschicht dafür verantwortlich ist, daß die harte UV-Strahlung, die allen lebenden Organismen gefährlich wird, quantitativ aus dem Sonnenlicht herausgefiltert wird und somit das Leben auf den Landflächen der Erde sowie den obersten Schichten der Ozeane erst in der uns bekannten Form ermöglicht [Zellner, 1999], entfaltet das Ozon in der Troposphäre und somit in Bodennähe ein gänzlich andere Wirkung.

Troposphärisches Ozon wirkt als Reizgas, welches pflanzliches und tierisches Gewebe zu schädigen vermag. Spürbare Auswirkungen anthropogenen Ursprungs auf die Erdatmosphäre lassen sich vermehrt im Zuge der fortschreitenden Industrialisierung und Konzentration großer Bevölkerungsteile auf lokale Ballungszentren ausmachen. So ist die Ausbildung von Photo-smog ein in Großstädten gemeinhin bekanntes Phänomen, welches bevorzugt bei intensiver Sonneneinstrahlung und hohen lokalen Schadstoffkonzentrationen an  $\text{NO}_x$  auftritt. Aus chemischer Sicht geht das Auftreten von Photosmog einher mit einer verstärkten Produktion von Ozon und anderen Photooxidantien. Neben der unmittelbaren toxischen Wirkung auf Lebewesen und Pflanzen hat die Erhöhung der Ozonkonzentration in der Troposphäre weitreichende Einflüsse auf das Klima, da sie den Treibhauseffekt vergrößert und mitverantwortlich für eine Erhöhung der Temperatur auf der Erde sein kann. Aus diesem Grunde ist die Bildung troposphärischen Ozon in sommerlichen Photosmogepisoden seit circa Mitte der 70er Jahre der letzten Jahrhunderts Gegenstand der wissenschaftlichen Forschung [Atkinson, 2000].

Zudem rückte die Wirkung troposphärischen Ozons und anderer Photooxidantien des Sommersmogs in den letzten Jahren immer mehr in das gesellschaftspolitische Bewußtsein der Öffentlichkeit. Dies führte aufgrund des immer größer werdenden Drucks auf die politischen Entscheidungsträger zu einer Reihe von gesetzlichen Regelungen auf nationaler als auch auf EU-Ebene, die ein Auftreten von Photosmog bzw. Ozon minimieren oder ganz verhindern sollen. So gibt es in der Europäischen Union ein System von Grenz- und Schwellenwerten, bei deren Überschreiten Warnungen an die Bevölkerung ausgegeben werden. Die Bekanntgabe der zu erwartenden maximalen Ozonkonzentrationen im abendlichen Wetterbericht während der Sommermonate ist für den Großteil der Bevölkerung mittlerweile tägliche Normalität geworden.

Die Vorgänge, die zur Bildung von Photosmog führen, lassen sich vereinfacht auf zwei Prozesse zurückführen. Zum einen beeinflussen meteorologisch-dynamische Prozesse, wie zum Beispiel die Luftmassenzirkulation, die räumliche und zeitliche Verteilung und somit die lokale Konzentration der Spurenstoffe. Zum anderen ist die Entstehung von Photosmog eine direkte Folge des oxidativen Abbaus flüchtiger organischer Verbindungen (VOC) in Gegenwart von Stickoxiden ( $\text{NO}_x$ ) und Sonnenlicht. Die flüchtigen organischen Verbindungen als auch die Stickoxide werden in großen Umfang durch Kraftfahrzeuge emittiert, so daß der Kfz-Individualverkehr der Hauptemittent dieser Verbindungsklassen in der urbanen Troposphäre ist [Finlayson-Pitts *et al.*, 1986].

Der oxidative Abbau von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) wird während der Tagesstunden, d.h. unter Einwirkung intensiven Sonnenlichtes, nahezu ausschließlich durch den Angriff eines Hydroxyl-Radikals (OH) initiiert [Carter *et al.*, 1985; Jenkin *et al.*, 1999], wobei neben Wasser ein Alkylradikal entsteht. Dieses setzt sich in einem Dreierstoß mit Sauerstoff rasch zum Alkylperoxy-Radikal (ROO) um. In einer NO-reichen Umgebung, wie sie in Ballungszentren mit hohem Kfz-Aufkommen nahezu auf der gesamten nördlichen Hemisphäre gefunden werden kann, reagiert dieses Alkylperoxy-Radikal mit einem NO-Molekül, welches dabei zum  $\text{NO}_2$  oxidiert wird, unter Bildung eines Alkoxy-Radikals (RO). Das bei dieser Reaktion entstandene Alkoxy-Radikal kann nun unter troposphärischen Bedingungen in Abhängigkeit seiner Struktur und den äußeren Bedingungen, wie zum Beispiel Temperatur und Druck, bis zu vier miteinander konkurrierende Reaktionen zeigen [Atkinson, 1997a]. Diese Reaktionen sind im einzelnen:

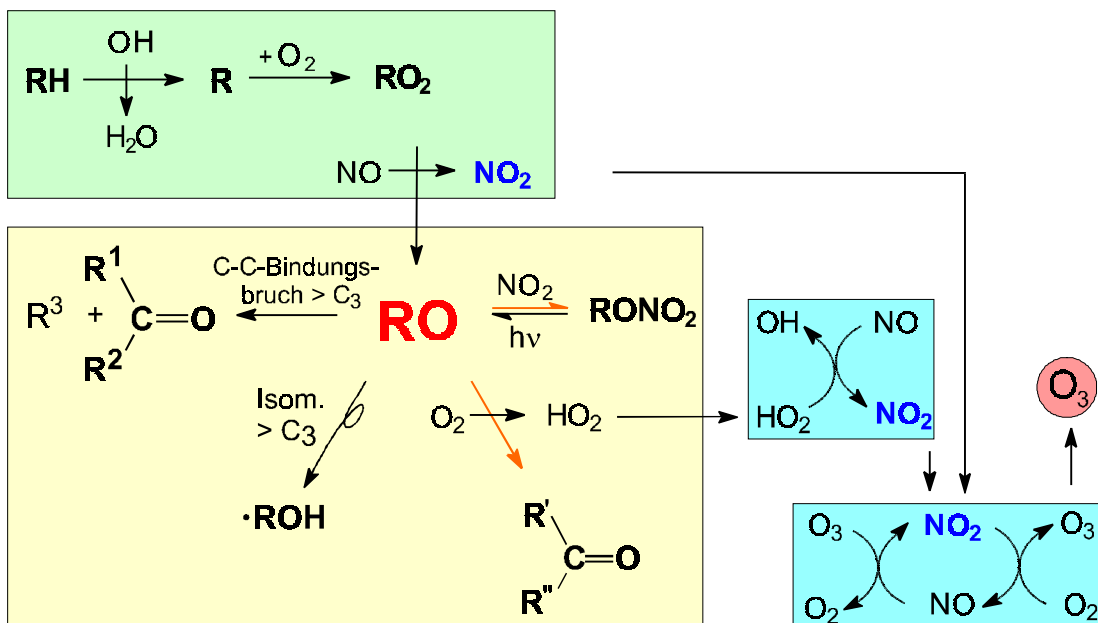
- a) Reaktion mit Sauerstoff unter Abstraktion eines Wasserstoffatoms. Dabei entstehen ein  $\text{HO}_2$ -Radikal und ein Aldehyd bzw. ein Keton, abhängig davon, ob es sich bei dem Alkoxy-Radikal um ein primäres oder ein sekundäres Radikal handelt. Das entstandene  $\text{HO}_2$ -Radikal reagiert in  $\text{NO}_x$ -reicher Umgebung nahezu ausschließlich mit NO unter Rückbildung von OH-Radikalen.
- b) Unimolekularer Zerfall unter C-C-Bindungsspaltung in einen Aldehyd bzw. Keton sowie ein Alkyl-Radikalrest. Bei sekundären Alkoxy-Radikalen existieren für den Zerfall zwei Kanäle, wobei der mit dem energetisch niedrigsten Übergangszustand bevorzugt wird. Das aus dem Zerfall resultierende Alkyl-Radikal unterliegt im folgenden sofort der Weiteroxi-



dation, d.h. es lagert sich Sauerstoff an und bildet ein Alkylperoxy-Radikal, welches mit NO unter Bildung eines zweiten Alkoxy-Radikals und NO<sub>2</sub> reagiert.

- c) Isomerisierung über eine intramolekulare 1,5- bzw. 1,6-H-Verschiebung, wobei ein nur gering gespannter und daher energetisch günstiger 6- bzw. 7-gliedriger Übergangszustand durchlaufen wird. Die Produkte dieser Wasserstoffverschiebungen sind 4- bzw. 5-Hydroxyalkyl-Radikale, welche wiederum zur sofortigen Weiteroxidation unter Bildung von 4- bzw. 5-Hydroxyalkoxy-Radikalen.
- d) Rekombination mit NO<sub>x</sub> unter Bildung entsprechender Nitrite und Nitrate, die dabei eine temporäre Senke für NO<sub>x</sub> in der Nacht darstellen. Während der Tagesstunden, d.h. unter intensiver Einwirkung von Sonnenlicht, werden die Alkoxy-Radikale und NO<sub>x</sub> durch Photolyse regeneriert, was zur Verstärkung des Smogs am Tag durch Freisetzung von Substanzen des Vortages führt.

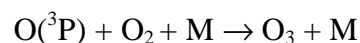
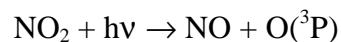
Die zuvor beschriebenen Reaktionsmöglichkeiten sind schematisch in Abbildung 1.1 dargestellt.



**Abbildung 1.1:** Schematische Darstellung des oxidativen Abbaus eines Kohlenwasserstoffes in Gegenwart von NO<sub>x</sub> bis zu den primären Oxidationsprodukten und der damit verbundenen Bildung von Ozon.

Die Abbildung 1.1 verdeutlicht, daß die die Oxidationskette initiierenden OH-Radikale durch die Reaktion von HO<sub>2</sub> mit NO zurückgebildet werden und somit der gesamte Prozeß ohne OH-Verbrauch, d.h. autokatalytisch, mehrmals durchlaufen werden kann. Die Alkoxy-Radikale stellen innerhalb eines solchen Oxidationsmechanismus den zentralen Verzweigungspunkt dar. Das Verzweigungsverhältnis der Alkoxy-Radikalreaktionen bestimmt sowohl die Zusammensetzung der primären Oxidationsprodukte, also die Zusammensetzung des Photosmogs, als auch die mit den Peroxy/Oxy-Umwandlungen auftretenden NO zu NO<sub>2</sub>-Konversionen, weil insbesondere aus den Zerfallreaktionen und der Isomerisierung selbst wieder Radikale entstehen, die wiederum weiter oxidiert werden. Da das NO<sub>2</sub> als direkter troposphärischer Vorläufer des Ozon dient, sind die Reaktionen der Alkoxy-Radikale entscheidend für das Verständnis der Ozonbildung.

Das im Rahmen der Oxidationskette gebildete NO<sub>2</sub> wird unter den Strahlungsverhältnissen der Troposphäre durch Licht im nahen UV-Bereich photolytisch gespalten. Das bei der Photolyse gebildete Sauerstoffatom rekombiniert umgehend mit elementarem Sauerstoff zu Ozon [Zellner, 1999].



Die primären Oxidationsprodukte des VOC-Abbaus, Aldehyde und Ketone, werden wiederum durch OH-Radikale angegriffen und durchlaufen eine ähnliche Reaktionsfolge wie die ursprünglich emittierten VOC, wobei durch die meist höhere Reaktivität dieser Produkte in der Regel mehr Ozon gebildet wird.

Zur Prognose von Ozonkonzentrationen mit geeigneten Computermodellen, die neben meteorologischen Einflüssen auch chemische Vorgänge berücksichtigen, ist die Kenntnis der Kinetik der elementaren chemischen Umsetzungen, die zur Bildung von Photosmog beitragen bzw. aus denen der vollständige Oxidationsmechanismus aufgebaut ist, zwingend erforderlich.

Trotz der herausragenden Bedeutung der Alkoxy-Radikale für den troposphärischen Abbau flüchtiger organischer Verbindungen finden sich für ihre entsprechenden Reaktionen in der Literatur nur wenige kinetische Daten, die direkt gemessen wurden. Unser Verständnis ihrer Kinetik basiert hauptsächlich auf Erkenntnissen aus Studien der Produktausbeute oder relativen kinetischen Messungen. Hierbei sei aber angemerkt, daß die Referenzreaktionen, meist die bimolekulare Reaktion der Alkoxy-Radikale mit O<sub>2</sub> oder NO, ebenfalls nicht sicher bekannt ist.

Darüber hinaus können die Alkoxy-Radikalreaktionen jeweils eigene Temperatur- und Druckabhängigkeiten aufweisen, so daß die relativen Verhältnisse der verschiedenen Reaktionswege der Alkoxy-Radikale keine konstanten Größen sind, was die Einordnung und Interpretation der Ergebnisse relativer kinetischer Messungen aufgrund der unterschiedlichen experimentellen Bedingungen bei den in der Literatur verfügbaren Untersuchungen erschwert. Die experimentellen Schwierigkeiten bei der kinetischen Untersuchung der Alkoxy-Radikale liegen zum einen in der selektiven Erzeugung im Labor und zum anderen in der Komplexität der zugrundeliegenden Oxidationsmechanismen, die eine Bestimmung von absoluten Geschwindigkeitskonstanten verhindert.

Angesichts dieser experimentellen Schwierigkeiten wurden schon frühzeitig als Extrapolationsverfahren sogenannte Struktur-Aktivitäts-Relationen (SAR) [Atkinson, 1997b] entwickelt, die bestimmte charakteristische Größen, wie z.B. Bindungs- oder Reaktionsenthalpien, mit Geschwindigkeitskonstanten elementarer Reaktionen der Alkoxy-Radikale in Beziehung setzen, wodurch eine unbekannte Geschwindigkeitskonstante mittels der SAR abgeschätzt werden kann. Diese Struktur-Aktivitäts-Relationen (SAR) ermöglichen es somit, von den bestehenden Daten für einzelne Alkoxy-Radikalreaktionen auf die Reaktionen beliebiger anderer Alkoxy-Radikale zurückzuschließen. Aufgrund der experimentellen Schwierigkeiten bei der Untersuchung der Alkoxy-Radikale ist die Erarbeitung einer hinreichend genauen Datenbasis, von der jede SAR abhängig ist, bisher nur unzureichend bzw. faktisch garnicht gelungen, so daß die Qualität dieser Extrapolationsverfahren als äußerst mangelhaft angesehen werden muß.

Im Rahmen der rasanten Entwicklung der quantenmechanischen Methoden und der Rechenleistung moderner Computer in den letzten Jahren werden auch *ab-initio* und RRKM-Behandlungen [Somnitz *et al.*, 2000a; Somnitz *et al.*, 2000b; Somnitz *et al.*, 2000c] alternativ zur Beschreibung der größeren Alkoxy-Radikale und ihrer Reaktionen verwendet, die ausschließlich auf theoretischen Methoden basieren. Diese theoretischen Verfahren bedürfen jedoch dringend der Validierung durch direkte experimentelle kinetische Untersuchungen an kleineren Radikalsystemen, bevor die von Ihnen gelieferten kinetischen und mechanistischen Informationen für Schlußfolgerungen herangezogen werden können.

Nur wenige direkte kinetische Untersuchungen wurden bisher veröffentlicht, bei denen die hochempfindliche Methode der Laser-induzierten Fluoreszenz (LIF) benutzt wurde, um hauptsächlich die einfachsten Alkoxy-Radikale der Kohlenwasserstoffe: **Methoxy** [Fittschen *et al.*, 1998; Biggs *et al.*, 1993; Sanders *et al.*, 1980; Aranda *et al.*, 1998; Rhäsa *et al.*, 1986; Lorenz *et al.*, 1985; Wantuck *et al.*, 1987; Biggs *et al.*, 1997; Caralp *et al.*, 1998; Martinez *et al.*,

2000; Zellner, 1987 ], **Ethoxy** [Frost et al., 1990a; Frost et al., 1990b; Hartmann et al., 1990; Gutmann et al., 1982; Caralp et al., 1999; Fittschen et., 1999], **n- und iso-Propoxy** [Balla et al., 1985; Mund et al., 1998; Fittschen et., 1999; Devolder et al., 1999], nachzuweisen. Die Kenntnis ihrer Fluoreszenzanregungsspektren war für die direkte kinetischen Untersuchung dieser kleinen Alkoxy-Radikale extrem hilfreich.

Die Spektroskopie der größeren Alkoxy-Radikale war bis vor kurzen nahezu unbekannt. Für lange Zeit verhinderte das Fehlen dieser Spektren für größere Alkoxy-Radikale ( $\geq C_4$ ) direkte kinetische Studien. Erst in den letzten zwei Jahren konnten unter anderem durch diese Arbeit die vibratorisch aufgelösten Fluoreszenzanregungsspektren einiger Butoxy- bzw. Pentoxy-Radikale erhalten werden, wobei diese in der Regel durch die Laserphotolyse des entsprechenden Nitrits erzeugt wurden. Obwohl diese Fluoreszenzanregungsspektren geeignete spektroskopische Werkzeuge für direkte kinetische Studien darstellen, ist die Kinetik dieser Alkoxy-Radikale Inhalt nur weniger Publikationen.

Die vorliegende Arbeit soll daher dazu beitragen, neben der spektroskopischen Charakterisierung bzw. der Charakterisierung der Fluoreszenzeigenschaften der Alkoxy-Radikale ( $\geq C_3$ ), insbesondere der Butoxy-Radikale, zusätzlich den bisher nur recht geringen Datensatz kinetischer Parameter troposphärenchemisch-relevanter Reaktionen dieser Radikale zu erweitern.

Um diese Zielsetzung zu erreichen, wird in dieser Arbeit zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten die zeitliche Entwicklung der zu untersuchenden größeren Alkoxy-Radikale in Gegenwart eines Reaktanden aufgenommen. Gestartet wird die Reaktion durch die Photolyse geeigneter Radikalvorläufersubstanzen mittels Excimerlaserstrahlung, was den Vorteil der genauen Bestimmung experimenteller Parameter bietet. Als Nachweisverfahren für die Alkoxy-Radikale wird die Methode der Laser-induzierten Fluoreszenz (LIF) angewendet, die es erlaubt, durch Einsatz leistungsfähiger Laser und empfindlicher Detektoren Konzentrationen der zu beobachteten Radikale bis zu einigen  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$  nachzuweisen, wodurch die Untersuchung der Kinetik schneller Elementarreaktionen ermöglicht wird.

Teile dieser Arbeit sind bereits publiziert worden [Lotz et al., 2000; Lotz et al., 2001].

## 2 Experimenteller Aufbau und Grundlagen der Meßmethode

### 2.1 Zusammenfassende Übersicht

Die Spektroskopie und die Kinetik ausgewählter Alkoxy-Radikale wurden in dieser Arbeit mit Hilfe der kombinierten Methode der Laserphotolyse (LP) / Laser-induzierten Fluoreszenz (LIF) untersucht. Bei diesem Verfahren werden durch die direkte Photolyse geeigneter photochemischer Vorläufersubstanzen die zu untersuchenden Alkoxy-Radikale mittels eines Excimer-Lasers gepulst erzeugt und anschließend durch einen durchstimmbaren schmalbandigen Farbstofflaserpuls in den ersten elektronisch angeregten Zustand gebracht. Die Intensität der nachfolgenden Fluoreszenzstrahlung ist dabei ein relatives Maß für die Konzentration der beobachteten Radikale bzw. ein Maß für die Zahl der Teilchen in dem jeweiligen gepumpten ro-vibronischen Zustand des elektronischen Grundzustandes der Radikale (Intensität  $\propto$  [Radikal]). Durch Variation der Anregungswellenlänge lassen sich so Fluoreszenzanregungsspektren erhalten, die spektroskopische Informationen des elektronisch angeregten Zustands liefern. Auf der anderen Seite kann die Spektroskopie des elektronischen Grundzustandes dadurch untersucht werden, indem bei einer konstanten Anregungswellenlänge die Fluoreszenzstrahlung mit Hilfe eines Monochromators dispergiert wird. Auf diese Weise lassen sich sogenannte dispergierte Fluoreszenzspektren erhalten. Durch Messung der Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit des Zeitintervalls zwischen Erzeugung (Photolyselaserpuls) und elektronischer Anregung (Farbstofflaserpuls) können für kinetische Untersuchungen relative Konzentrations-Zeit-Profile der Radikale aufgenommen werden, um somit Informationen über das kinetische Verhalten der Radikale zu erhalten. Im allgemeinen wurde in dieser Arbeit unter Bedingungen pseudo-erster Ordnung ([Reaktionspartner]  $\gg$  [Radikal]) gearbeitet, um die Auswertung der gemessenen Konzentrations-Zeit-Profile zu erleichtern. Ein Nachteil der beschriebenen Methode ist allerdings die Beschränkung auf einen reduzierten Druckbereich, da bei hohen Drücken die Fluoreszenz der Radikale durch starke Stoßdeaktivierung zu schwach wird oder gänzlich gelöscht wird. Die strahlungslose Stoßdeaktivierung elektronisch angeregter Radikale durch Badgase macht darüber hinaus bei der Ermittlung absoluter Radikalkonzentrationen aufwendige Kalibrierungen vor jeder Meßreihe erforderlich, da die Fluoreszenzintensität in hohem Maße von den sich stetig ändernden experimentellen Rahmenbedingungen abhängig ist. Ein weiterer Nachteil der Methode der Laser-induzierten Fluoreszenz liegt darin, daß diese Methode nur dann anwendbar ist, wenn zum einen die entsprechenden Radikale tatsächlich ein Fluoreszenzverhalten zeigen und somit ein Fluoreszenzanregungsspektrum meßbar bzw. bekannt ist und

zum anderen die Fluoreszenzstrahlung des untersuchten Radikals von jeglicher anderen Strahlung separiert werden kann. Der in dieser Arbeit verwendete experimentelle Aufbau gestattet die Untersuchung schneller Gasphasenreaktionen von Alkoxy-Radikalen mit einer reaktiven Lebensdauer zwischen 0,1 ms bis 10 ms.

Der experimentelle Aufbau setzt sich im wesentlichen aus einer Reaktionszelle, die langsam von Gasmischungen geeigneter photochemischer Vorläufersubstanzen durchströmt wird, einem Gasdosiersystem (für die Einstellung definierter Reaktandenkonzentrationen in der Reaktionszelle), einem Photolyselaser (zur gepulsten Generierung der Radikale), einem Excimer-Laser gepumpten Farbstofflaser (für die elektronische Anregung der zu untersuchenden Radikale), einer Detektionseinheit (Photomultiplier) und einer Einheit zur Signalaufnahme (Boxcar Averager/Gated Integrator) und -verarbeitung (AD-Wandler und digitale Speicherung auf einem PC). Abbildung 2.1 zeigt die in dieser Arbeit verwendete Meßzelle, den Verlauf der Laserstrahlen und den elektronischen Aufbau zur Aufnahme und Verarbeitung der Fluoreszenzsignale.

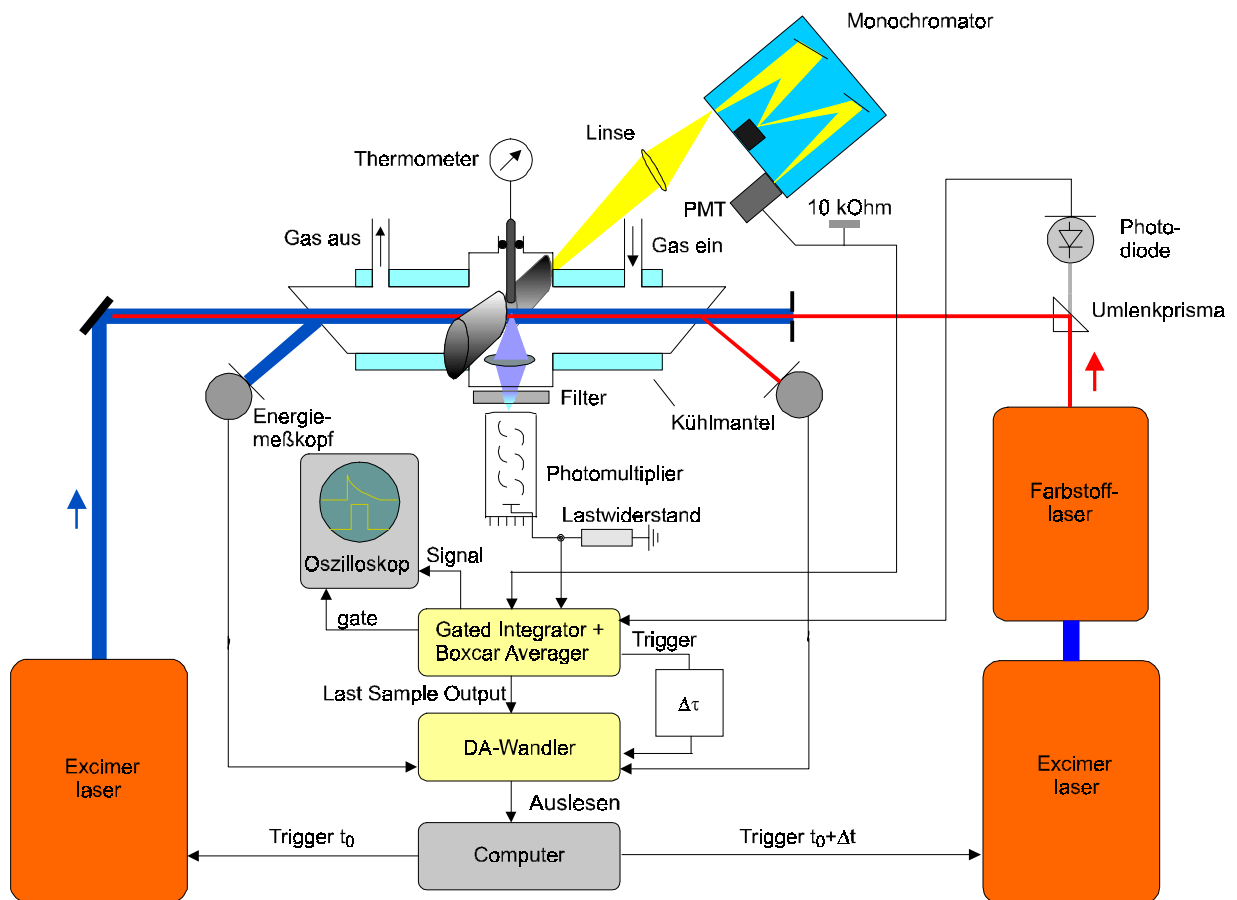
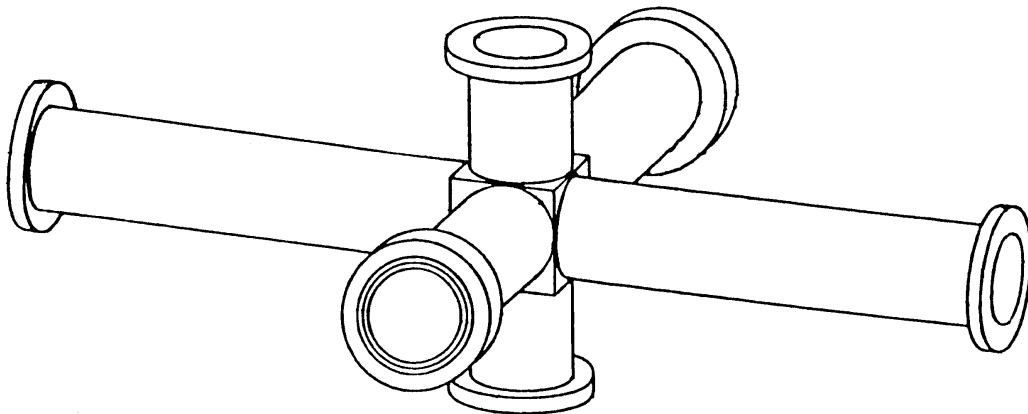


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau der verwendeten Apparatur

In den folgenden Abschnitten werden die einzelnen Komponenten des experimentellen Aufbaus, ihre Verwendung, der Ablauf der Meßwerterfassung und das Meßprinzip detailliert dargestellt und erläutert. Abschließend beschäftigt sich eine Abschnitt mit der Darstellung und Reinheit der verwendeten Gase und anderer Chemikalien.

## 2.2 Reaktionszelle

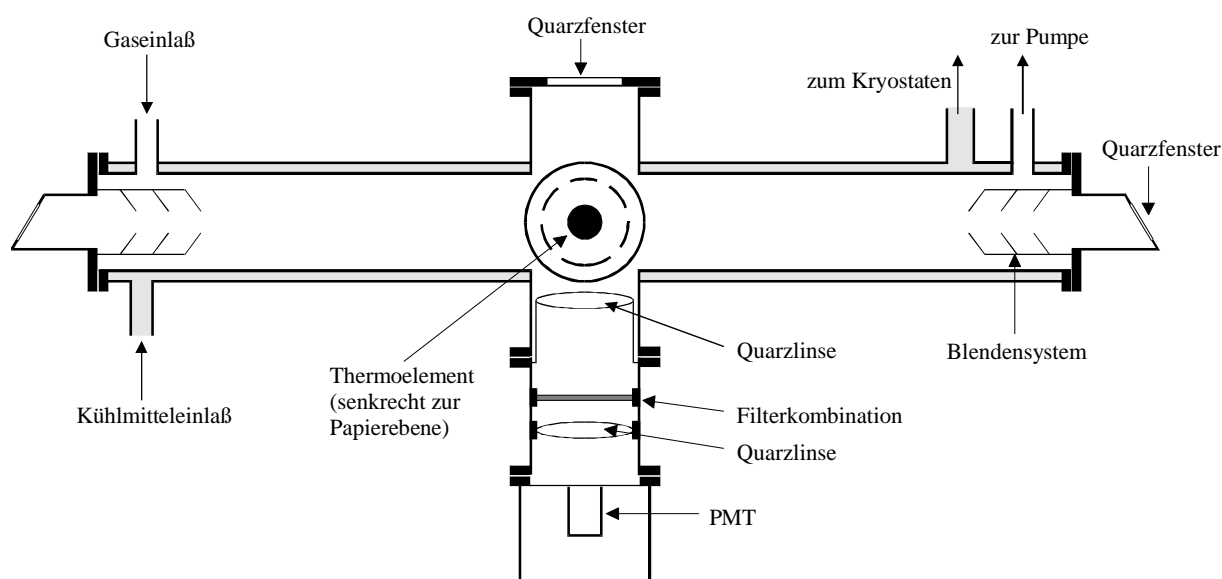
Die Reaktionszelle besteht aus sechs Edelstahlrohren mit Flanschen an jedem Ende und mit jeweils 60 mm Innendurchmesser, die kreuzförmig an die Flächenzentren eines durchbohrten Edelstahlwürfels (Kantenlänge 75 mm) angeschweißt sind. Die Abbildung 2.2 zeigt den Grundkörper der Reaktionszelle.



**Abbildung 2.2:** Grundkörper der Reaktionszelle

An den beiden Enden der längeren coaxialen Rohre (65×2.5×298 mm) sind Aluminium-Flansche angebracht, auf denen sich die Ein- und Austrittsfenster aus Quarz für Photolyse- bzw. Farbstofflaserstrahl befinden. Der Farbstofflaserstrahl ( $\varnothing < 0,5$  mm) durchläuft coaxial, aber entgegengesetzt zum Photolyselaserstrahl, die Zelle. Auf diese Weise ist sichergestellt, daß das Beobachtungsvolumen am Kreuzungspunkt der Edelstahlrohre homogen und vollständig ausgeleuchtet wird. Ein Blendensystem in diesen Armen hält die unerwünschte von den Quarzfenster herrührende Streustrahlung des Farbstoff- bzw. Photolyselasers von dem Detektor fern. Gleichzeitig begrenzt dieses Blendensystem das photolysierbare Volumen auf einen Zylinder mit einem maximalen Durchmesser von 15 mm. Zwei Bohrungen mit Swagelok-

Anschluß, die sich jeweils 40 mm von den Flanschen entfernt befinden, dienen als Ein- und Auslaß für die Gase, Pumpenanschluß und Druckmeßstelle. Die Verbindung der Reaktionszelle zur Pumpe (Trivac D 65 BSC, Leybold) besteht aus einem Edelstahlwellenschlauch. An einem der kürzeren Arme (65×2.5×78 mm), die orthogonal zu den beiden längeren angebracht sind, ist über weitere Flansche eine Abbildungsoptik (Linsen mit entsprechendem Kantenfilter) befestigt, die das Fluoreszenzlicht direkt auf die Kathode eines Photomultipliers fokussiert. An dem der Detektionseinheit gegenüberliegenden Arm befindet sich eine Edelstahlplatte mit Bohrung für ein Widerstandsthermometer (Pt-100, Haake). Dieses kann innerhalb der Reaktionszelle direkt unter dem Beobachtungsvolumen plaziert werden, so daß systematische Fehler bei der Bestimmung der Temperatur aufgrund von Temperaturgradienten minimiert werden. Die kurzen Seitenarme werden über Edelstahl- bzw. Aluminiumflansche, in die Quarzfenster vakuumdicht eingelassen sind, mit Silberringen abgedichtet, wogegen an den längeren Armen O-Ringe aus Viton zur Dichtung eingesetzt werden. Durch die kurze Achse der Reaktionszelle kann entweder Licht einer Deuteriumlampe (Original Hanau, D102) oder einer Xe-Hochdrucklampe (150 W, Hamamatsu) mit Hilfe von Quarzlinsen eingekoppelt werden, um in Verbindung mit einem Diodenzeilenspektrometer (MSC 551 UV, Zeiss) UV-VIS-Absorptionsspektren stabiler photochemischer Vorläufermoleküle aufzunehmen. Alternativ dazu kann auch an einem kürzeren Seitenarm Fluoreszenzlicht mit Hilfe einer Quarzlinsenkombination aus der Zelle ausgekoppelt werden und auf den Spalt eines Monochromators fokussiert werden. Abbildung 2.3 zeigt einen Schnitt durch die Reaktionszelle mit entsprechender Nachweisoptik.



**Abbildung 2.3:** Schnitt durch die Reaktionszelle mit Nachweisoptik



Alle Quarzfenster sind grundsätzlich mit Viton-O-Ringen gegen die entsprechenden Trägerflanschen abgedichtet.

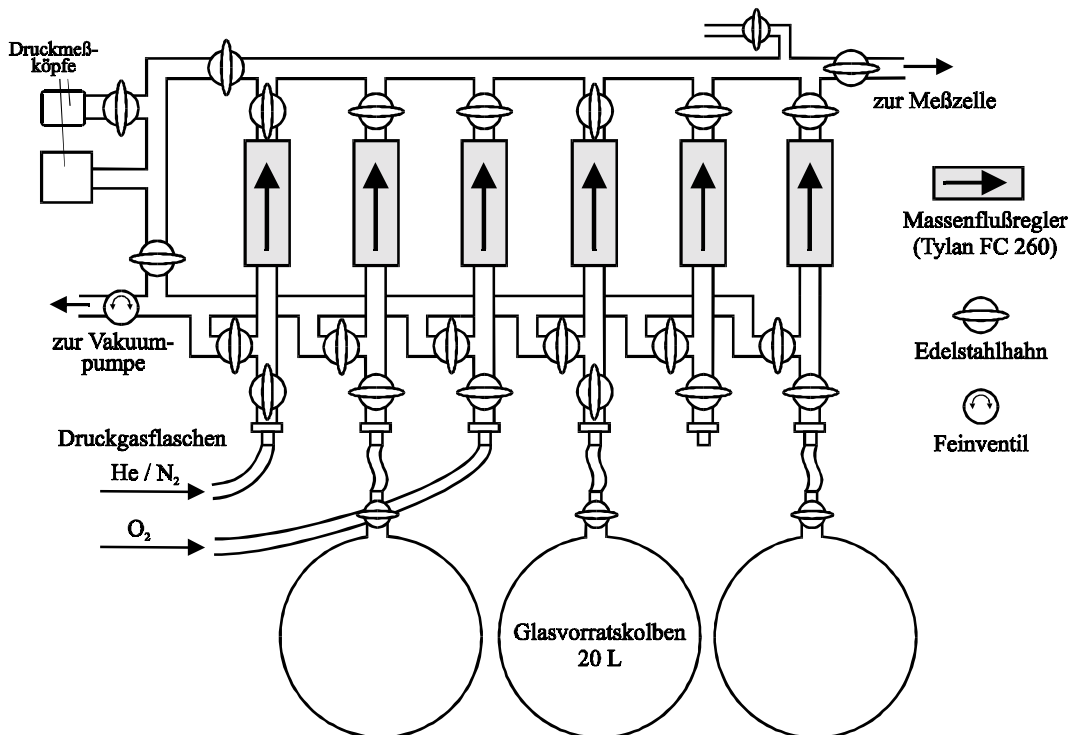
Die gesamte Reaktionszelle ist außerdem mit einem zweiten Edelstahlrohr ( $\varnothing = 140$  mm) ummantelt, durch welches eine entsprechende Kühl- oder Heizflüssigkeit geleitet werden kann. Mit Hilfe eines Kryostaten (KT 90, Haake) können unter Verwendung eines speziellen Silikonöls als Kühlmittel (Ultratherm XLT, Lauda) Temperaturen im Bereich zwischen 220 K bis 300 K eingestellt und auf  $\pm 2$  K konstant gehalten werden. Für Messungen bei Temperaturen zwischen 300 K bis 350 K steht ein Wasserumlaufthermostat (Typ S15/22, Lauda) zur Verfügung. Der gesamte Reaktor sowie die Zu- und Ableitungen des Kühlmittels bzw. des Wassers sind zur thermischen Isolierung mit Armaflex<sup>®</sup>-Gummischläuchen umwickelt.

Um Kondensationen von Wasser an den Außenseiten der optischen Fenster bei Tieftemperaturmessungen zu verhindern, befinden sich an jeden Seitenarm Manschetten, durch die Wasser hindurchgeleitet werden kann, um somit die Flansche auf Zimmertemperatur zu halten. Auf diese Weise wird darüber hinaus eine Aushärtung der Gummidichtungen unterbunden, was eine Undichtigkeit der Reaktionszelle zur Folge hätte.

### **2.3 Gasdosierung und Konzentrationsbestimmung**

Die Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten und die Aufnahme von Fluoreszenzanregungsspektren setzen die genaue Kenntnis der experimentellen Bedingungen in der Reaktionszelle voraus. Dazu zählen insbesondere der Druck und die Konzentrationen der Radikalvorläufer bzw. Reaktanden. Darüber hinaus durchströmt im allgemeinen das Gasgemisch langsam ( $5\text{--}40\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) die Zelle, um eine Anreicherung von Reaktions- und Photolysprodukten zu vermeiden. Aus diesem Grunde befindet sich vor der eigentlichen Reaktionszelle ein Gasdosiersystem, welches die Herstellung und Dosierung von Gasen bzw. Gasmischungen erlaubt und zudem die Einstellung von definierten Reaktionsbedingungen wie Druck, Konzentrationsverhältnisse und lineare Gasgeschwindigkeiten ermöglicht. Der Druck in der Zelle kann mechanisch über einen Druckkonstanthalter (MR 16, Leybold) auf einen vorher definierten Wert eingestellt werden. Hinter der Zelle stehen drei kapazitive Druckmeßköpfe (Baratron 220BHS-4A4-B-1000-SPMB, 0,1-760 Torr, MKS, Baratron 122 AAX, 0-100 mbar, MKS, Baratron 221AHS-D-10, 0-10 Torr, MKS) zur Kontrolle des in der Zelle herrschenden Drucks zur Verfügung. Das eigentliche Gasdosiersystem besteht aus einem evakuierbaren Leitungssystem aus verschraubba-

ren Edelstahlkomponenten (Swagelok), Hähnen (Whitey) und Massendurchflußreglern (FC 260, Tylan General) (siehe Abbildung 2.4).



**Abbildung 2.4:** Schematische Darstellung des Gadosiersystems

Die Zuleitungen von den Glasvorratskolben (5-20 L) zum Gadosiersystem bestehen aus Teflon. Die Druckmessung im Gadosiersystem erfolgt durch zwei kapazitive Druckmeßköpfe (Baratron 122 AX, 0-1000 mbar, MKS und Baratron 221AHS-D-100, 0-100 Torr, MKS). Die Vorratskolben als auch das gesamte Gadosiersystem können über eine Drehschieberpumpe (Modell D4A, Leybold Heraeus) evakuiert werden. Die Reaktandenflüsse können über insgesamt sechs Massendurchflußregler (FC 260: 100 sccm - 3slm, Tylan General) eingestellt werden. Es kommen dabei zwei 3 slm-Massendurchflußregler für die Badgase Stickstoff und Helium zum Einsatz. Daneben stehen ein 500 sccm, ein 300 sccm und zwei 100 sccm-Regler für die Regelung der Gasflüsse aus den 5-20 L-Glasvorratskolben zur Verfügung. Zwei Massendurchflußregler sind mit Kalrez<sup>®</sup>-Dichtung versehen, um ein Arbeiten mit stark korrosiven bzw. chemisch-aggressiven Gasen zu ermöglichen.

Die zum Einsatz gekommenen Massendurchflußregler sind auf Messung des Wärmetransports des zu dosierenden Gases basierende Regelelemente, die die Regelung von Volumenströmen von 0,1 ... 60 cm<sup>3</sup> auf  $\pm 1\%$  Genauigkeit ermöglicht. Aus diesem Grunde müssen die Flußreg-

ler notwendigerweise für den Einsatz mit dem jeweiligen Gas bzw. Gasgemisch kalibriert werden. Die Kalibrierung erfolgt durch Expansion des Gases in ein definiertes Volumen bei simultaner Messung der Geschwindigkeit des Druckanstiegs in diesem Volumen. Die verwendeten Gase bzw. Gasmischungen wurden entweder direkt aus Druckgasflaschen entnommen oder zuvor in den Glasvorratskolben angesetzt. Zur Erstellung von Gasmischungen mit einem definierten Stoffmengenanteil werden die Vorratskolben bis zu einem bestimmten Druck mit dem Reaktanden gefüllt und dann mit einem Inertgas bis zu einem Druck von  $p = 1000$  mbar aufgefüllt.

Die Konzentration der einzelnen Reaktanden  $i$  in der Meßzelle und somit in der strömenden Reaktionsmischung ergeben sich über die bekannten Stoffmengenanteile in den Vorratskolben  $x_i$  auf Grundlage des idealen Gasgesetzes zu:

$$[i] = \frac{x_i \cdot F_i}{\sum_i F_i} \cdot \frac{p \cdot N_A}{R \cdot T} \quad (2.1)$$

$[i]$	:	Konzentration des Reaktanden $i$ in $\text{cm}^{-3}$
$x_i$	:	Stoffmengenanteil des Reaktanden $i$ in der Vorratsmischung
$F_i$	:	Fluß der Vorratsmischung, die den Reaktanden $i$ enthält, in $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ .
$p$	:	Gesamtdruck in der Meßzelle in mbar
$T$	:	Absolute Temperatur in der Meßzelle in K
$R$	:	Allgemeine Gaskonstante
$N_A$	:	Avogadro-Konstante

Der zuvor beschriebene Aufbau gestattet das Evakuieren und Befüllen einzelner Glasvorratskolben während des laufenden Meßbetriebes. Die Verbindung des Gadosiersystems mit der Reaktionszelle ist durch einen Edelstahlwellschlauch gegeben. Bei den Experimenten zur Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten wurde die Photolysefrequenz an die eingestellte lineare Gasströmungsgeschwindigkeit angepaßt um sicherzustellen, daß der gesamte Inhalt der Meßzelle zwischen wenigen Photolyseblitzen vollständig ausgetauscht wurde.

## 2.4 Lasersysteme zur Photolyse der Reaktanden und elektronischen Anregung der Alkoxy-Radikale

### 2.4.1 Excimerlaser

Zur Erzeugung von Alkoxy-Radikalen in der Reaktionszelle durch Photolyse geeigneter Vorläufersubstanzen wurden zwei verschiedene Excimerlaser (EMG 101 MSC und LPX 105e, Lambda Physik) eingesetzt, die je nach gewünschter Photolysewellenlänge mit ArF (193 nm), KrF (248 nm) und XeF (351 nm) als aktive Medien betrieben werden konnten. Der Laserstrahl wird mit einem für die jeweilige Wellenlänge hochreflektierenden, dielektrisch beschichteten Spiegel in die Reaktionszelle eingekoppelt. Mit Hilfe eines zylindrischen Teleskops (Spektrosil,  $f_1 = 100$  mm,  $f_2 = -50$  mm) ließ sich das rechteckige Strahlprofil auf ein quadratisches mit 10 mm Kantenlänge bündeln. In Tabelle 2.1 sind die physikalischen Daten des emittierten Laserstrahls für die verschiedenen aktiven Medien aufgeführt.

**Tabelle 2.1:** Daten des Excimer-Laserstrahls für die verschiedenen aktiven Medien

Excimer-Laser	EMG 101 MSC			LPX 105e	
	ArF	KrF	XeF	KrF	XeF
Aktives Medium	ArF	KrF	XeF	KrF	XeF
Wellenlänge / nm	193	248	351	248	351
Max. Pulsenergie / mJ	150	100	75	200	120
Pulshalbwertsbreite / ns			≈ 16		
Strahlabmessungen / mm <sup>2</sup>			9 · 16		
Divergenz / mrad			2 (vert.), 4 (horiz.)		
Amplitudenstabilität			± 5 %		

### 2.4.1 Farbstofflasersystem

Zur elektronischen Anregung der Alkoxy-Radikale wurde ein Excimerlaser-gepumpter Farbstofflaser (FL 2002, Lambda Physik) verwendet. Der Excimerlaser (EMG 102 MSC, Lambda Physik) wird dabei bei einer Wellenlänge von 308 nm betrieben. Der für die elektronische An-

regung zur Verfügung stehende Farbstofflaser ist zur Frequenzselektion mit einem holographischen Gitter (2440 Linien pro mm) und einem vorgeschalteten 25fach Teleskop ausgestattet. Abstimmen ließ sich der Farbstofflaser durch Drehen des Rückkopplungsgitters in minimal 0,002 nm Schritten. Die Wellenlänge kann mit Hilfe eines Steuergerätes (FL 500 Scan Control, Lambda Physik) extern über einen Präzisions-Sinusantrieb variiert werden. Die Synchronisation des Stepper-Motors erfolgt durch externe Triggerung auf die Pulsfrequenz des Pump-Excimerlasers. Durch Verwendung verschiedener Farbstoffe ist ein Emissionswellenlängenbereich zwischen 330 nm und dem nahen Infrarot (NIR) abdeckbar.

Mit den verwendeten Laserfarbstoffen (Lambda Physik und Radiant Dyes) (siehe Tabelle 2.2) wurden typischerweise bei Konversionseffizienzen von 8-11 % maximale Ausgangsenergien von 8-15 mJ pro Puls ( $\Delta t \approx 20$  ns) erreicht, wobei die relative Halbwertsbreite  $\Delta\lambda/\lambda$  der Laserstrahlung  $\leq 2 \times 10^{-6}$  in der 8. Gitterordnung, die im Wellenlängenbereich von 295 nm bis 395 nm genutzt wird, entspricht.

**Tabelle 2.2:** Verwendete Farbstoffe zum Betrieb des Farbstofflasers

Farbstoff	Lösungsmittel	realisierbarer Wellenlängenbereich / nm	max. Konversionseffizienz / %
p-Terphenyl (PTP)	1,4-Dioxan	330-347	8
2-Methyl-5-t-Butyl-p-Quaterphenyl (DMQ)	1,4-Dioxan	345-377	9
4,4''-Bis-(2-Butyloctyloxy)-p-Quaterphenyl (BiBUQ)	1,4-Dioxan	373-395	11

#### 2.4.3 Nd:YAG Laser

Für einige wenige Experimente wurde für die Photolyse von 1- und iso-Butylnitrit bei 355 nm ein Nd:YAG Laser (Infinity™, Coherent) in der dritten Harmonischen verwendet. Dies hatte den Vorteil, daß im Vergleich zu einem Excimerlaser, der mit XeF (351 nm) als aktives Medi-

um betrieben wird, wesentlich höhere Ausgangspulsenergien bei gleichzeitig kleinerem Laserstrahlprofil erreicht werden konnten. Die Tabelle 2.3 faßt die wichtigsten Daten des verwendeten Nd:YAG Lasers im Betrieb in der dritten Harmonischen (THG) bei 355 nm zusammen.

**Tabelle 2.3:** Daten des Nd:YAG Lasers im THG Betrieb bei 355 nm

Lasertyp	Coherent Infinity™
Repetitionrate / Hz	0 - 20
max. Pulsenergie / mJ	240
Amplitudenstabilität / %	2,0
Divergenz / mrad	< 0,7
Lasersprofildurchmesser / mm	9
Pulshalbwertsbreite / ns	3
Spektrale Linienbreite / MHz	< 250

## 2.5 Detektionssystem

Bei den kinetischen Untersuchungen sowie in den Experimenten zur Aufnahme von Fluoreszenzanregungsspektren wurde das Fluoreszenzlicht durch einen Photomultiplier (PMT: Thorn EMI 9789 QB, Bialkali-Kathode, 11 Dynoden; Gehäuse TE-182TS-RF, Products for Research Inc.; Hochspannungsversorgung: Nu 353A, Nucleotron), der sich senkrecht zur Strahlachse der beiden Laserstrahlen befindet, detektiert. Aufgrund der Isotropie der Fluoreszenz ist dem Photomultiplier eine Kombination aus zwei Quarzlinsen vorgeschaltet, welche das Fluoreszenzlicht sammeln und auf die Kathode des Photomultipliers fokussieren. Unerwünschtes Streulicht der Lasersysteme wird durch eine geeignete Kantenfilterkombination vom eigentlichen Fluoreszenzlicht, das im allgemeinen zum langwelligen Spektralbereich gegenüber dem Anregungslicht verschoben ist, getrennt. Der Ausgang des Photomultipliers wird in der Regel mit einem 100  $\Omega$  Widerstand abgeschlossen, an dem die Signalspannung abgegriffen und anschließend an die Signalverarbeitungseinheit weitergeleitet wird. Der Vorteil eines kleinen

Abschlußwiderstandes besteht im schnellen Abbau des zum Teil intensiven Streulichtsignals des Photolyselaserpulses, so daß das Fluoreszenzsignal nicht mehr von störendem Streulichtsignal überlagert wird.

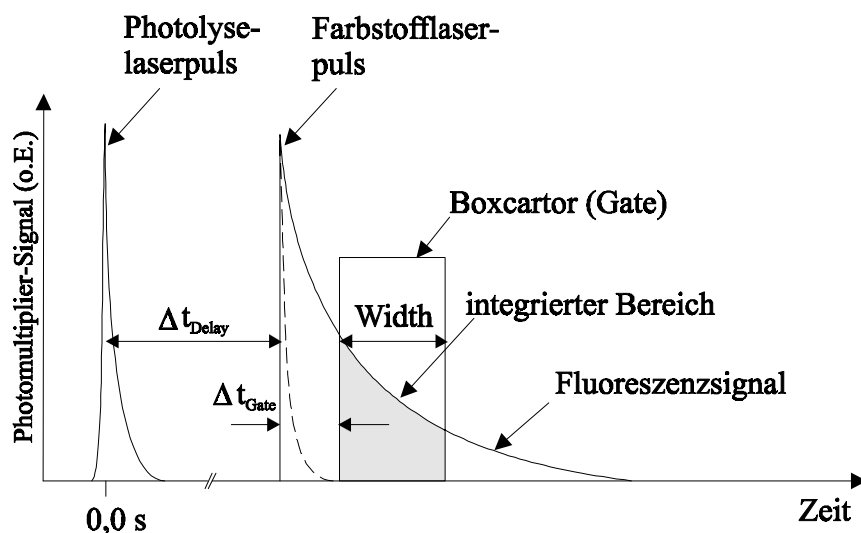
Zur Aufnahme der Laserpulsenergien wurden die Reflexe des Photolyse- und Farbstofflasers an den Eintrittsfenstern der Zelle mittels pyroelektrischer Energiemeßköpfe (PEM 8, 245 V/J bzw. 310 V/J, Anstiegsdauer ca. 1 ms; Radiant Dyes) gemessen, verstärkt und an einem Spitzenwertdetektor (Eigenbau, Elektronikwerkstatt Universität Essen) weitergeleitet. Die ausgegebene Spannung ist proportional zur absorbierten Energie und wird ca. 50 ms gehalten, so daß diese Werte problemlos zur Normierung des Fluoreszenzsignals in den Computer eingelesen werden können.

Zur Aufnahme der Laserpulsenergien sowohl der vom Photolyselaser als auch der vom Pumpelaser emittierten Laserstrahlung wurden mit Hilfe eines pyroelektrischen Energiemeßkopfes (Radiant Dyes, PEM 50, 1,24 V/J) gemessen. Die von diesem Energiemeßkopf ausgegebene Spannung wurde von einem digitalen Speicheroszilloskop (Modell 9414, 150 MHz, LeCroy) ausgelesen und die abgelesene Spannung anschließend in Energien umgerechnet. Absolute Energien wurden mit einem weiteren Energiemeßkopf (RJP 735, Laser Precision Corp., Polytect) bestimmt. Durch Normierung des Signals auf die ausgeleuchtete Fläche des Meßkopfes lassen sich so Energiedichten ermitteln, die zur Berechnung von Radikalkonzentrationen benötigt werden.

## **2.6 Signalaufnahme und -verarbeitung**

Zur Meßwerterfassung und Steuerung der Versuchsapparatur dient ein IBM-kompatibler Personal Computer, der mit einer digitalen, schwingquartzesteuerten I/O-Karte (ME 15 I/O, Meilhaus Electronic) ausgerüstet ist und über einem IEEE-Bus (NI-488, GPIB-PCII/A, National Instruments) mit der Signalerfassung verbunden ist. Ein in Turbo Pascal geschriebenes Computer-Programm steuert die beiden Laser (Triggerung), erfaßt die gemessenen Fluoreszenz- und Laserintensitäten und errechnet anschließend die korrigierte Fluoreszenzintensität. Während einer Messung werden die jeweils aktuellen und normierten Fluoreszenzintensitäten in Abhängigkeit von der Reaktionszeit (kinetische Messung) oder in Abhängigkeit von der Wellenlänge (spektroskopische Untersuchungen) auf dem Monitor angezeigt.

Da die beiden Laser nur gepulst betrieben werden können, kann die Konzentration des beobachteten Radikals nur zu einer bestimmten Zeit ( $\Delta t_{\text{Delay}}$ ) nach dem entsprechenden Photolyse-laserpuls abgefragt werden. Durch die Variation der Verzögerungszeit zwischen Erzeugung (Photolyse-laserpuls) und Abfrage bzw. Analyse (Farbstofflaserpuls) eines Radikals läßt sich hingegen die zeitliche Entwicklung dessen Konzentration verfolgen. Die Verzögerungszeit wurde über die I/O-Karte eingestellt, die über 5 voneinander unabhängigen programmierbare 16 bit Zähler mit einer maximalen Zählrate von jeweils 4 MHz verfügt. Die TTL-Signale der Karte wurden anschließend zum Auslösen der Laserpulse auf 15 V verstärkt. Da die Dauer der Fluoreszenz des elektronisch angeregten Radikals begrenzt ist, wurde das Photomultipliersignal nur während eines bestimmten Zeitintervalls nach dem Photolyse-laser- sowie Farbstofflaserpuls aufgenommen. Für diese Aufgabe stand ein Boxcar Averager (SR 250, Stanford Research Systems) zur Verfügung. Dieser integriert das vom Photomultiplier ausgegebene Spannungssignal und liefert einen Spannungswert, der der Fluoreszenzintensität und somit der Konzentration des Radikals proportional ist. Die Öffnungszeit (Width) des Integrationsfensters (Gate) muß dabei den experimentellen Bedingungen und dem spezifischen Fluoreszenzverhalten der zu untersuchenden Radikale angepaßt werden.



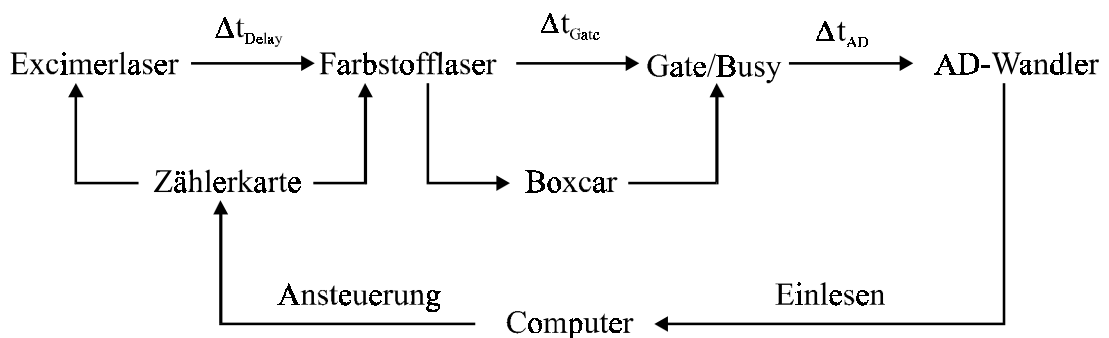
**Abbildung 2.5:** Zeitschema der Meßwerterfassung für eine feste Verzögerungszeit

In den Experimenten wurde das Boxcargate, wie in Abbildung 2.5 zu sehen ist, zeitlich so weit hinter den Farbstofflaserpuls gesetzt ( $\Delta t_{\text{Gate}}$ ), daß dessen Streulichtsignal nicht mehr zum Ge-



samtsignal beitrug. Dies ist jedoch nur dann möglich, falls der Laserpuls mit einer Dauer von ca. 20 ns deutlich kürzer ist als die Fluoreszenzlebensdauer des elektronisch angeregten Radikals. Im allgemeinen war diese Voraussetzung für alle in dieser Arbeit untersuchten Alkoxy-Radikale der Fall. Die Integrationszeit (Width) richtete sich nach der Dauer des Fluoreszenzsignals und betrug das ca. 3-4fache der Strahlungslebensdauer des Radikals, überstieg diese aber im allgemeinen nicht. Boxcar und Farbstofflaser wurden durch eine schnelle Photodiode (Anstiegszeit  $< 0,1 \mu\text{s}$ , Elektronikwerkstatt Universität Essen), die das Signal eines Reflexes des Farbstofflaserpulses aufnahm, synchronisiert. Eine direkte Synchronisation von Boxcar Averager und Farbstofflaser wurde nicht in Betracht gezogen, da es zu einem statistisch wiederkehrenden zeitlichen Versatz (Jitter,  $\Delta t$  bis zu einigen zehnteln Mikrosekunden) zwischen Trigger- und Farbstofflaserpuls kam, was sich als zusätzliches Rauschen bemerkbar machte. Eine Folge ist eine scheinbare Verlängerung der Fluoreszenzdauer, was sich insbesondere bei der Bestimmung von natürlichen Fluoreszenzlebensdauern negativ auswirken kann. Das Fluoreszenzsignal, die Boxcarposition und die jeweiligen Verzögerungszeiten ( $\Delta t_{\text{Delay}}$ ,  $\Delta t_{\text{Gate}}$ ) konnten über ein digitales Speicheroszilloskop (Modell 9414, 150 MHz, LeCroy) kontrolliert werden.

Die Digitalisierung der Signale und das Einlesen in den Computer wurde von einem A/D-Wandler (SR 245, Stanford Research Systems) übernommen. Die zwei Boxcar-Averager und der A/D-Wandler befinden sich zusammen mit einem Anzeigegerät (SR 275, Display Module, Stanford Research Systems) als Einschübe in einem Spannungsversorgungsüberrahmen (SR 280, System Mainframe, Stanford Research Systems). Die Abbildung 2.6 zeigt schematisch den Ablauf der Meßwerterfassung.



**Abbildung 2.6:** Management der Meßwerterfassung

Dieser Meßzyklus wird mehrmals durchlaufen (20-100 mal), wobei in den kinetischen Untersuchungen die Signale zu dem jeweiligen  $\Delta t_{\text{Delay}}$  gemittelt werden, während zur Aufnahme von Fluoreszenzspektren eine feste Verzögerungszeit gewählt und die Anregungswellenlänge des Farbstofflasers über die Gittersteuerung variiert wird.

## 2.7 Fluoreszenzmessung und Photofragment-Emission

Bei der Methode der Laser-induzierten Fluoreszenz werden mit Hilfe eines Farbstofflaserpulses Radikale aus einem definierten rovibronischen Zustand des elektronischen Grundzustandes in ein rovibronische Niveau eines elektronisch angeregten Zustandes überführt. Durch spontane und isotrope Emission von Photonen können diese angeregten Radikale wieder in energetisch niedrigere elektronische Zustände übergehen. Die Effektivität der Absorption und Emission wird dabei durch die radikalspezifischen Übergangsdipolmomente bestimmt. Durch Dispersion des Fluoreszenzlichtes können Informationen über die unterhalb der Anregungsfrequenz bzw. -energie liegenden Zustände (z.B. Schwingungsfrequenzen des elektronischen Grundzustandes) erhalten werden. Als dispersives Element kam ein Monochromator (Modell 218,  $f = 0,3\text{m}$ , Gitter 1200 L/mm, Blazewellenlänge 300 nm; McPherson, Grove Analystechnik GmbH) zum Einsatz. Dabei wurde das Fluoreszenzlicht mit einem Photomultiplier (Thorn EMI 9789 QB), der mit einem  $10\text{ k}\Omega$  Widerstand abgeschlossen wurde, detektiert.

Da die Radikale sich bei Zimmertemperatur normalerweise im Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustandes befinden und somit nur aus diesem Zustand heraus angeregt werden können, läßt sich die Lage der vibronischen Niveaus des elektronisch angeregten Zustandes aus der Variation aus der Anregungswellenlänge und Detektion der integralen Fluoreszenzintensität bei entsprechender Resonanz (Fluoreszenzanregungsspektren) ermitteln.

Durch Stöße mit Badgasmoleküle bzw. -atomen (Stickstoff, Helium, Argon, etc.) können die elektronisch angeregten Radikale auch deaktiviert und somit die Besetzung der angeregten Niveaus bis hin zur vollständigen Löschung jeglicher Fluoreszenz beeinflusst werden. Die zeitliche Verhalten der Gesamtfluoreszenz kann durch die beobachtete effektive Lebensdauer ( $\tau_{\text{eff}}$ ), welche man rechnerisch durch Addition der einzelnen Löschgeschwindigkeitskonstanten erhält, charakterisiert werden:

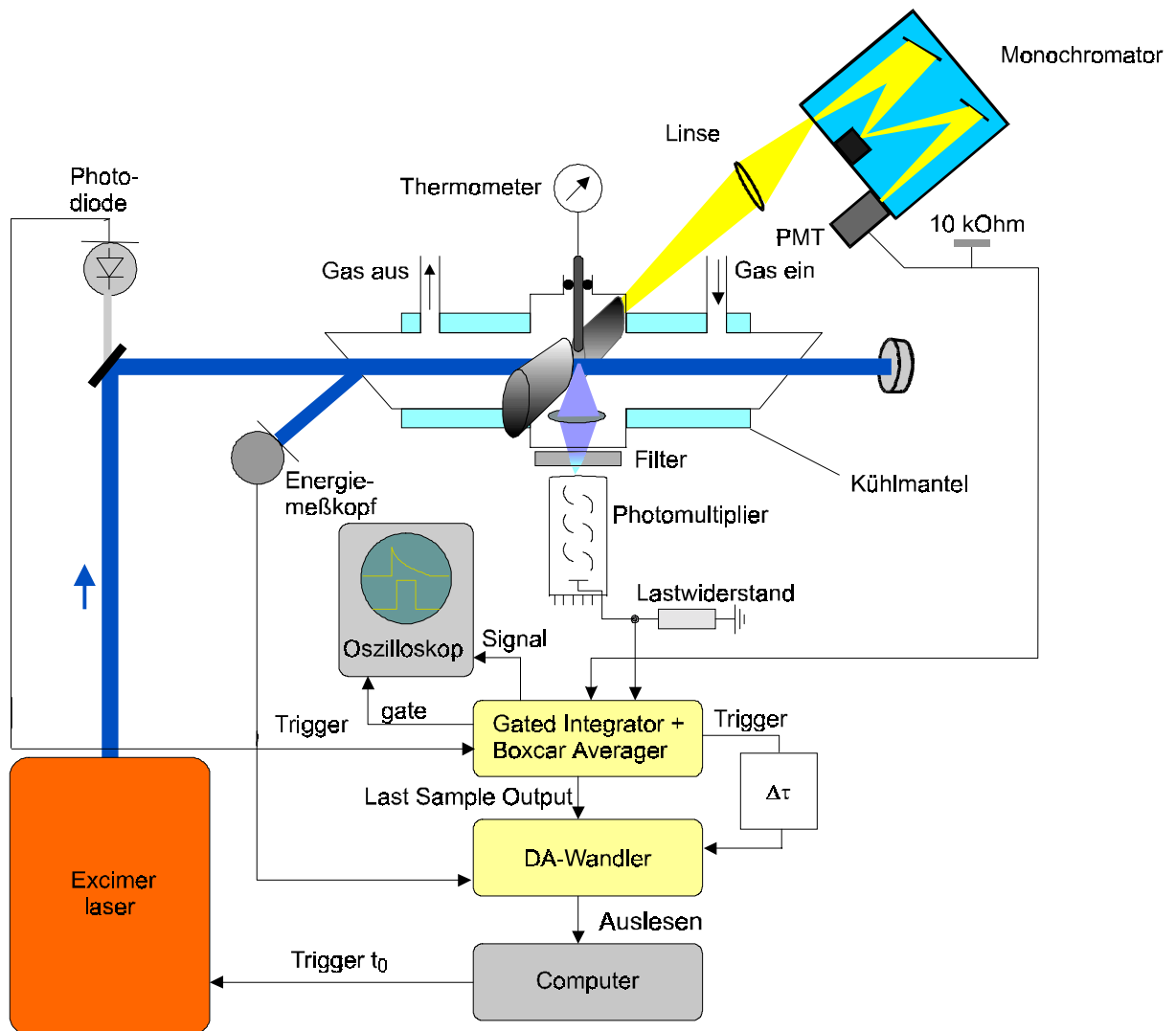
$$\tau_{\text{eff}}^{-1} = k_{\text{eff}} = k_{\text{rad}} + \sum_i k_i \cdot [Q_i] \quad (2.2)$$

Die Fluoreszenzabklingkurve konnte direkt mit Hilfe eines digitalen Speicheroszilloskops (Modell 9414, 150 MHz, LeCroy) mit einer maximalen zeitlichen Auflösung von 10 ns pro Punkt aufgenommen werden. Die Daten konnten mit Hilfe eines in Turbo Pascal selbst geschriebenen Programmes zur Auswertung in den Computer eingelesen werden. Um sicherzustellen, daß die Zeitkonstante der Entladung des PMT kleiner ist als die Lebensdauer des jeweiligen angeregten Alkoxy-Radikals, wurde dieser mit einem 25  $\Omega$  Widerstand abgeschlossen. Profilverbreiterungen durch zeitliche Verzögerungen zwischen Ansteuerung und Laserpuls wurden durch direkte Triggerung des Boxcar Averagers / Gated Intergrators auf den Farbstofflaserpuls über eine Photodiode vermieden.

Aufgrund der strahlungslosen Desaktivierung der angeregten Radikale durch Stöße mit Badgasatomen und -molekülen läßt sich die Methode der Laser-induzierten Fluoreszenz meist nur unter reduziertem Druck anwenden, da die Verminderung der Lebensdauer letztendlich eine Intensitätsreduktion der Fluoreszenz und damit eine Senkung der Nachweisgrenze zur Folge hat. Unter geeigneten Bedingungen stellt die Methode der Laser-induzierten Fluoreszenz eine hochsensible Nachweismethode dar. Diese hohe Empfindlichkeit ergibt zum einen durch die Verwendung monochromatischer Lichtquelle (hohe Querempfindlichkeit), die Licht mit hoher Intensität ausstrahlen können (Excimerlaser-gepumpte Farbstofflaser), und auf der anderen Seite durch Dektektoren mit extrem hoher Empfindlichkeit und kleinem Rauschniveaus (Photomultiplier). Es können somit ausreichend viele Radikale angeregt werden, wobei zum Nachweis die Verstärkung eines PMT voll ausgenutzt werden kann, da in Prinzip nur Photonen aus der Fluoreszenz, von dem Streulicht natürlich abgesehen, die Photokathode des Photomultipliers erreichen, d.h. die Messung erfolgt in der Regel ohne Untergrundsignal. Dunkelpulse als Rauschquelle konnten bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen vernachlässigt werden.

Im Gegensatz zur Methode der Laser-induzierten Fluoreszenz (LIF) versteht man unter der Photofragment-Emission (PFE) ein Fluoreszenznachweis, bei dem eine stabile photochemische Vorläufersubstanz mit Hilfe eines Excimerlaserpulses unspezifisch in einen elektronisch angeregten Zustand überführt wird. Je nach der Beschaffenheit der beteiligten Potentialhyperflächen zerfällt das Molekül in zum Teil elektronisch angeregte und somit emissionsfähige Fragmente. Die Emission dieser Fragmente kann nun zur Identifikation der fluoreszierenden Fragmente

mittels eines Monochromators spektral dispergiert oder zur Untersuchung der Löschkinetik der Fragmente zeitlich in einem für einen definierten rovibronischen Zustand charakteristischen Wellenlängenbereich zeitlich verfolgt werden. In dieser Arbeit wurde mittels dieser Methode ausschließlich die Photolyse von Alkylnitriten untersucht, um so spektroskopische Untersuchungen an elektronisch angeregten Alkoxy-Radikalen durchführen zu können. Die Abbildung 2.7 zeigt schematisch den für die Methode der Photofragment-Emission vereinfachten Versuchsaufbau.



**Abbildung 2.7:** Vereinfachter schematischer Versuchsaufbau bei Messungen der Photofragment-Emission

## 2.8 Absorptionsanordnung

Zur Ermittlung von Absorptionskoeffizienten im UV-VIS- Bereich, die als Grundlage für die Berechnung von Radikalkonzentrationen nach der Photolyse geeigneter photochemischer Vorläufermoleküle dienen, oder zur Durchführung von Kontrollmessungen an den Reaktionsgemischen bezüglich der Konzentrationsverhältnisse wurde der bisher beschriebene Aufbau um eine Absorptionsanordnung erweitert.

Dabei kam als Absorptionsstrecke entweder die kurze oder lange Achse der Reaktionszelle (Länge = 33 bzw. 80 cm) zum Einsatz. Als Lichtquelle standen je nach untersuchtem Spektralbereich eine Deuteriumlampe (Original Hanau D102) oder eine Xe-Hochdrucklampe (150 W, Hamamatsu) zur Verfügung. Das Analysenlicht wurde bei Verwendung der langen Achse als Absorptionsstrecke direkt über eine Quarzlinse (Spektrosil,  $f = 200\text{mm}$ ) in die Meßzelle eingekoppelt und nach Austritt aus der Zelle über einen Aluminiumlenkspiegel mittels einer Quarzlinse (Spektrosil,  $f = 200\text{mm}$ ) auf den Spalt eines Monochromators (Modell 218,  $f = 0,3\text{m}$ , Gitter 1200 L/mm, Blazewellenlänge 300 nm; McPherson, Grove Analysetechnik GmbH) oder auf die Glasfaser eines kompakten Diodenzeilenspektrometers (MSC 551 UV, Zeiss) fokussiert, das mit einem holographisch-geritztem Konkavgitter ausgestattet ist. Als Detektionseinheit ist dem Gittermonochromator ein Photomultiplier (Thorn EMI 9789 QB) nachgeschaltet. Im Falle des Kompaktspektrometers wird das Licht mit der Glasfaser eingekoppelt und auf die Diodenzeile abgebildet. Die am Photomultiplier über einen  $10\text{ k}\Omega$  Lastwiderstand abgegriffene Signalspannung wurde mit Hilfe des zur Verfügung stehenden A/D-Wandler (SR 245, Stanford Research) in den das Experiment steuernden Computer übertragen und dort gespeichert. Bei der Verwendung des Diodenzeilenspektrometers wurde das Experiment über die Software „AspectPlus“ durch einen IBM-kompatiblen PC (486-50 MHz) gesteuert. Dieser übernahm auch gleichzeitig die Speicherung und Verarbeitung der Spektren.

## 2.9 Darstellung und Reinheit der verwendeten Gase und Chemikalien

Im folgenden sind die in dieser Arbeit verwendeten Gase und Chemikalien aufgelistet, die direkt und ohne weitere Reinigung verwendet worden sind.

**Tabelle 2.4:** Lieferanten und garantierte Reinheit der eingesetzten Substanzen

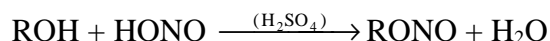
Substanz	Formel	Lieferant	Reinheit / %
Di- <i>tert</i> -Butylperoxid	( <i>tert</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>2</sub>	Merck	> 96
n-Butylnitrit	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ONO	Fluka	> 95
iso-Butylnitrit	iso-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ONO	Lancaster	> 95
<i>tert</i> -Butylnitrit	<i>tert</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ONO	Merck, Lancaster	> 98
Helium	He	Messer-Griesheim	99,999
Argon	Ar	Messer-Griesheim	99,998
Stickstoff	N <sub>2</sub>	Messer-Griesheim	99,999
Stickstoffmonoxid	NO	Messer-Griesheim	99,8
Stickstoffdioxid	NO <sub>2</sub>	Messer-Griesheim	98
Propan	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Messer-Griesheim	99,95
n-Butan	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Messer-Griesheim	99,5
Sauerstoff	O <sub>2</sub>	Messer-Griesheim	99,998
Natriumnitrit	NaNO <sub>2</sub>	Fluka	p.A.

**Tabelle 2.5:** Lieferant und garantierte Reinheit der zum Betrieb des Excimerlasers eingesetzten Gase

Gas	Formel	Lieferant	Reinheit / %
Argon	Ar	Messer-Griesheim	99,996
Helium	He	Messer-Griesheim	99,999
Krypton	Kr	Messer-Griesheim	99,99
Xenon	Xe	Messer-Griesheim	99,99
Neon	Ne	Messer-Griesheim	99,99
Chlorwasserstoff	HCl / He (x = 0,0489)	Messer-Griesheim	99,999 / 99,996
Fluor	F <sub>2</sub> / He (x = 0,00494)	Messer-Griesheim	- / 99,996

### 2.9.1 Darstellung der Alkylnitrite

Die in dieser Arbeit eingesetzten Alkylnitrite wurde nicht nur kommerziell erworben, sondern auch selbst synthetisiert, um eventuelle Effekte durch Verunreinigungen ausschließen zu können. Die Darstellung der Alkylnitrite erfolgt nach dem Verfahren von *Noyes* [1943].



Zu einer eisgekühlten und ständig gerührten Lösung von 38 g Natriumnitrit (0,55 mol) in 150 ml Wasser in einem 250 ml-Dreihalskolben wird innerhalb von 1½ - 2 Stunden eine Mischung aus 10 ml Wasser, 13,6 ml konzentrierten Schwefelsäure (0,25 mol) und 0,5 mol des entsprechenden Alkohols über einen Tropftrichter getropft. Dies soll so langsam passieren, daß praktisch keine Gasentwicklung zu erkennen ist und die Temperatur auf  $\pm 1^\circ\text{C}$  konstant gehalten werden kann. Die resultierende Mischung spaltet sich im Eisbad in zwei Phasen auf. Die flüssigen Phasen werden von dem entstandendem Natriumsulfat abdekantiert. Die wäßrige Phase wird in einem Scheidetrichter von der oberen blaßgelben Alkylnitritphase getrennt. Anschließend wird die organische Phase zweimal mit einer Mischung aus Natriumbicarbonat und Natriumchlorid in Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknung der Nitritphase über wasserfreiem Magnesiumsulfat erfolgt zur weiteren Reinigung eine fraktionierte Umkondensation in einen Kühlfinger in einer Vakuumlinie. Die Reinheit der auf diese Weise dargestellten Substanzen wurden IR- und UV-spektroskopisch überprüft.

## 2.10 Auswertungsmethode der kinetischen Experimente unter Bedingung *pseudo-erster Ordnung*

Das Fluoreszenzsignal  $I_F$  ist proportional zur Konzentration  $[N_i]$  der Radikale im Beobachtungsvolumen. Ihr Abklingverhalten nach der Erzeugung durch den Photolyselaser kann daher abgetastet werden, in dem die Größe  $I_F$  in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit zwischen Photolyse- und Farbstofflaser gemessen wird. Die Aufnahme der gesamten Anregungsprofile wurde hier nicht vorgenommen. Da für eine einzelne Anregungslinie das Fluoreszenzsignal proportional zur Höhe des Profils ist, wurde der Farbstofflaser in jedem Experiment auf das Bandenmaximum eingestellt und bei einer festen Wellenlänge betrieben.

Die untersuchten Reaktionen (chemische Umwandlung, Fluoreszenzlöschung) besitzen die Form



A: untersuchtes Alkoxy-Radikal

B: Stoß- (Fluoreszenzlöschung) oder Reaktionspartner (chemische Umsetzung)

P: Produkte

Für diese Reaktion ergibt sich somit ein Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung.

$$-\frac{d[A]}{dt} = k^{2nd} [A][B] \quad (2.4)$$

[A], [B]: Konzentrationen von A und B

$k^{2nd}$ : Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung

Bei der experimentellen Durchführung wurden die Konzentrationen so gewählt, daß ein Reaktionspartner im Überschuß vorliegt. Da diese Konzentration als nahezu konstant angenommen werden kann, vereinfacht sich die Differentialgleichung zu einer Gleichung *pseudo*-erster Ordnung:

$$k^{1st} = k^{2nd} \cdot [B]_0 \quad (2.5)$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k^{1st} [A] \quad (2.6)$$

$k^{1st}$ : Geschwindigkeitskonstante *pseudo*-erster Ordnung

$[B]_0$ : Anfangskonzentration des Reaktionspartners

Als Lösung der Differentialgleichung ergibt sich ein mono-exponentieller zeitlicher Abfall der Konzentration von A.



$$[A] = [A]_0 \exp(-k^{1st} \cdot t) \quad (2.7)$$

Da die Fluoreszenzintensität proportional zur Teilchenkonzentration ist, ergibt sich für den zeitlichen Verlauf der Fluoreszenzintensität folgende Beziehung:

$$I_F = I_{F,t=0} \exp(-k^{1st} \cdot t) \quad (2.8)$$

$I_F$ : Fluoreszenzintensität der angeregten Radikale

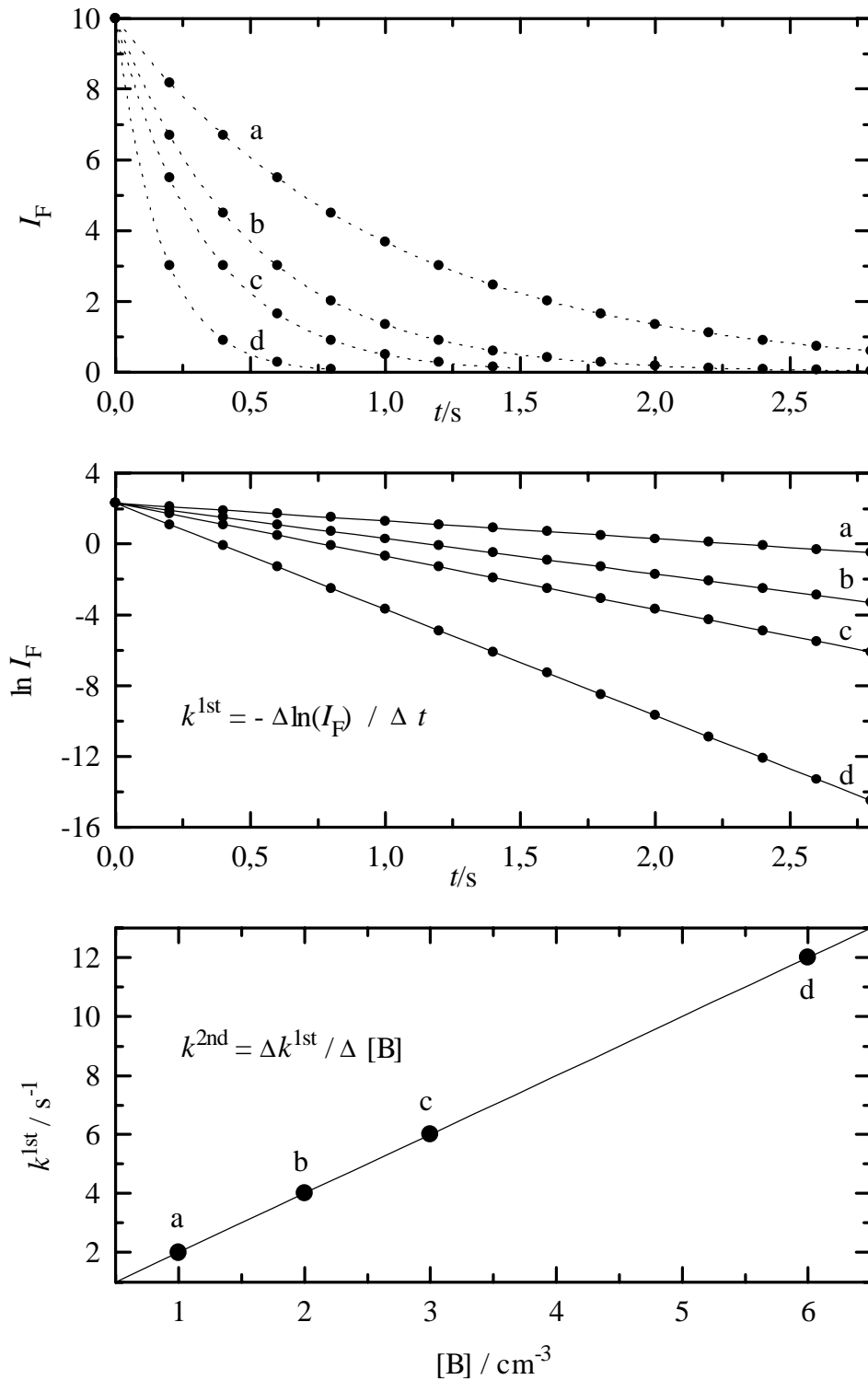
$I_{F,t=0}$ : Anfangsfluoreszenzintensität

Wird diese Gleichung logarithmiert, so ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von der Zeit.

$$\ln(I_F) = \ln(I_{F,t=0}) - k^{1st} \cdot t \quad (2.9)$$

Eine Auftragung der logarithmierten Fluoreszenzintensität gegen die Zeit liefert eine Gerade, aus deren Steigung sich die Geschwindigkeitskonstante *pseudo*-erster Ordnung berechnen läßt. Durch Variation der Konzentration der Überschußkomponente B erhält man unterschiedliche Wertepaare ( $[B]; k^{1st}$ ), aus denen man durch Auftragung von  $k^{1st}$  gegen  $[B]$  aus der Steigung der Regressionsgeraden die gewünschte Konstante zweiter Ordnung  $k^{2nd}$  erhalten kann. Die Kenntnis absoluter Konzentrationen  $[A]_t$  ist zur Ermittlung von  $k^{2nd}$  nicht notwendig. Daher entfällt unter Bedingungen *pseudo*-erster Ordnung die ungenaue und schwierige Konzentrationsbestimmung der beobachteten Alkoxy-Radikale.

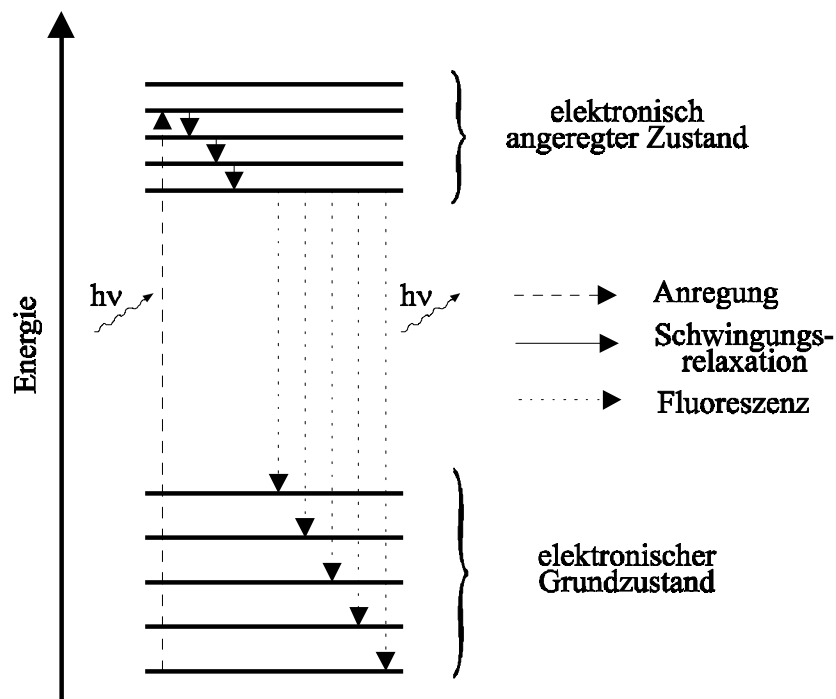
Die folgenden Abbildungen fassen den Gang der zuvor beschriebenen Auswertung graphisch zusammen.



**Abbildung 2.8:** Schrittweise Auswertung einer kinetischen Meßreihe (vier Messungen a,b,c,d) der Reaktion  $A + B \rightarrow P$  unter Bedingungen pseudo-erster Ordnung. Oben: Monoexponentielle Fluoreszenzverläufe von A bei unterschiedlichen Konzentrationen von  $[B]$ . Mitte: Logarithmierte Darstellung der Fluoreszenzverläufe; aus den negativen Steigungen der Regressionsgeraden ergeben sich die Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung  $k^{1st}$  für unterschiedliche  $[B]$ . Unten: Auftragung der ermittelten  $k^{1st}$  gegen die jeweilige Konzentration von B. Die Steigung der Regressionsgeraden entspricht der gesuchten Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung.

## 2.11 Grundlagen der Laser-induzierten Fluoreszenz

Treten Radikale oder Moleküle mit elektromagnetischer Strahlung in Wechselwirkung, so können diese durch Absorption diskreter Energiequanten bei Vorliegen entsprechender Resonanzen in rotatorisch, vibratorisch und elektronisch angeregte Zustände übergehen. Hierbei ergeben sich Absorptionsspektren als Schwächung der ursprünglichen Strahlung. Die aufgenommene Energie kann durch strahlungslose Prozesse (Stoßdeaktivierung), als elektromagnetische Strahlung (Fluoreszenz, Phosphoreszenz) oder durch Induzierung photochemischer Prozesse wieder abgegeben werden. Die Fluoreszenzstrahlung ist im Verhältnis zur anregenden Strahlung in der Regel zu niedrigeren Energien verschoben, da nach der Anregung zuerst eine schnelle Schwingungsrelaxation in den Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustandes erfolgt. Bei den folgenden Übergängen in die vibronischen Zustände des elektronischen Grundzustandes wird die Fluoreszenzstrahlung abgegeben. Die Abbildung 2.9 veranschaulicht die zuvor beschriebenen Prozesse.



**Abbildung 2.9:** Termschema zur Verdeutlichung der Prozesse, die zur Laser-induzierten Fluoreszenz führen.

Die Desaktivierung der angeregten Teilchen in den elektronischen Grundzustand erfolgt spontan, durch das Strahlungsfeld des Lasers induziert oder strahlungslos durch Stöße mit anderen Teilchen (Stoßdesaktivierung: „Quenching“ oder auch Löschen):

$$-\frac{d[N_f]}{dt} = [N_f] \cdot \left( \sum_i (A_{fi} + B_{fi} \cdot \rho(\nu)) + \sum_M (k_M \cdot [M]) \right) \quad (2.10)$$

[N<sub>f</sub>]: Konzentration der elektronisch angeregten Radikale im definierten Zustand f

A<sub>fi</sub>: Einsteinkoeffizient der spontanen Emission des Übergangs f → i

B<sub>fi</sub>: Einsteinkoeffizient der induzierten Emission des Übergangs f → i

ρ(ν): Spektrale Energiedichte des Farbstofflasers

i: Rovibronischer Zustand im elektronischen Grundzustand

f: Rovibronischer Zustand im elektronisch angeregten Zustand

[M]: Konzentration des Stoßpartners M

k<sub>M</sub>: Geschwindigkeitskonstante der Stoßdesaktivierung

Bei sehr kurzen Pulsdauern des zur Anregung benutzten Lasers (≈ 15 ns) kann die induzierte Fluoreszenzstrahlung vernachlässigt werden und die Emission erfolgt hauptsächlich spontan (Lebensdauer des angeregten Radikals: τ<sub>rad</sub> ≈ 0,2 - 2 μs). Die Gleichung 2.10 geht somit in den folgenden Ausdruck über:

$$-\frac{d[N_f]}{dt} = [N_f] \cdot \left( \sum_i A_{fi} + \sum_M (k_M \cdot [M]) \right) \quad (2.11)$$

Spontan emittierten Photonen besitzen im Gegensatz zu induzierten Photonen keine bevorzugte Ausbreitungsrichtung. Ihre räumliche Ausbreitung ist somit isotrop. Aus diesem Grunde sind die in einem bestimmten Zeitintervall aus einem definierten Raumwinkel, z.B. durch einen

Photomultiplier, detektierten Photonen ein Maß für die Gesamtintensität der spontanen Fluoreszenz. Es gilt folgender Zusammenhang:

$$I \sim \frac{dN_p}{dt} \sim [N_f] \cdot \sum_i A_{fi} \quad (2.12)$$

I: Intensität der spontanen Fluoreszenzstrahlung

$\frac{dN_p}{dt}$ : detektierter Photonenstrom

$[N_f]$ : Konzentration der elektronisch angeregten Radikale im definierten Zustand f

$A_{fi}$ : Einsteinkoeffizient der spontanen Emission des Übergangs  $f \rightarrow i$

Die Gleichung 2.12 verdeutlicht die Proportionalität zwischen gemessener Strahlungsintensität und der momentanen Konzentration angeregter Radikale im rovibronischen Zustand f. Mißt man das Detektorsignal mit einer festgelegten Verzögerung zum Anregungspuls aus oder integriert über einen festen Zeitraum, so erhält man bei verschiedenen Fluoreszenzmessungen untereinander vergleichbare Signale, die jeweils proportional zur interessierenden Konzentration der durch den Farbstofflaser angeregten Teilchen sind. Da nach Gleichung 2.11 auch die Stoßdesaktivierung den Konzentrationsverlauf und somit das Fluoreszenz-Zeitverhalten beeinflusst, muß das Mischungsverhältnis der einzelnen Gase bekannt sein, damit die gemessenen Signale vergleichbar sind.

Im folgenden soll nun modellhaft anhand einer Rotationslinie gezeigt werden, von welchen experimentellen Parametern das eigentliche Meßsignal und somit auch die Fluoreszenzintensität abhängig ist. Als Meßinstrument zur Aufnahme von Fluoreszenzanregungsspektren diene der Gated Integrator, dessen Ausgangssignal  $I_{GI}$  in Abhängigkeit von der Laserwellenlänge registriert wurde. Als Fluoreszenzsignal  $I_F$  wird hier die Summe der Meßwerte unter den so aufgenommenen Anregungslinienprofilen definiert.

$$I_F \equiv \sum_{\text{Linie}} I_{GI}(t) \Delta t \approx \int_{t_1}^{t_2} I_{GI}(\lambda_L(t)) dt \quad (2.13)$$

Die im Rechner durchgeführten Summation ist in guter Näherung eine Integration, falls die Vorschubgeschwindigkeit der Farbstofflasers klein ist. Über die Vorschubgeschwindigkeit  $S = d\lambda/dt$  läßt sich das Integral über die Zeit  $t$  des Experiments in ein Intergral über die zum Zeitpunkt  $t$  angezeigte Laserwellenlänge  $\lambda_L$  und schlußendlich in eines über die entsprechende Laserfrequenz  $\nu_L$  umwandeln.

$$I_F \approx \frac{1}{S} \int_{\lambda_L(t_1)}^{\lambda_L(t_2)} I_{GI}(\lambda_L(t)) d\lambda_L = \frac{c}{S} \int_{\nu_L(t_2)}^{\nu_L(t_1)} \frac{I_{GI}(\nu_L) d\nu_L}{\nu_L^2} \approx \frac{c}{S \bar{\nu}_{if}^2} \int_0^\infty I_{GI}(\nu_L) d\nu_L \quad (2.14)$$

Die zuletzt gewählten Integrationsgrenzen sind natürlich modellhaft. Die Integration erfolgt demnach einfach über die gesamte Rotationslinie.  $\bar{\nu}_{if}$  ist die mittlere Anregungsfrequenz der gepumpten Linie, deren Quadrat wegen des tatsächlichen schmalen Frequenzbereich im Falle einer einzelnen Rotationslinie als Konstante ausgeklammert werden kann.

Der Gated-Integrator integriert nach jedem Laser-Schuß den Spannungs-Zeit Verlauf über den Abschlußwiderstand in festgelegten Zeitgrenzen ( $t_a$ ,  $t_b$ ) und bildet das Verhältnis zur gewählten Referenzfläche = Gatebreite ( $t_{gate}$ ) · Eingangsempfindlichkeit ( $U_{gate}$ ). Die Gatebreiten werden jeweils der Lebensdauer der nachzuweisenden Spezies angepaßt ( $t_{Gate} \approx 2-3 \tau$ ).

$$I_{GI}(\nu_L) = \frac{\int_{t_a}^{t_b} U_0(\nu_L) \exp(-t/\tau) dt}{U_{Gate} t_{Gate}} = \frac{U_0(\nu_L) \tau \{ \exp(-t_a/\tau) - \exp(-t_b/\tau) \}}{U_{Gate} t_{Gate}} \quad (2.15/16)$$

$$\equiv U_{Gate} F_{Gate}$$

$U_0(\nu_L)$ : Die auf den Zeitpunkt  $t = 0$  extrapolierte Spannung bei der angezeigten Laserfrequenz  $\nu_L$

$\tau$ : Lebensdauer des rovibronischen Niveaus im elektronisch angeregten Zustand

$F_{gate}$ : Gatekorrekturfaktor, hier eingeführt zur Vereinfachung späterer Ausdrücke

Die Größe  $U_0(\nu_L)$  ist direkt proportional zur Zahl der angeregten Teilchen  $N_f$  im Beobachtungsvolumen.

$$U_0(\nu_L) \propto N_f(\nu_L)_{t=0} A_{fi} \quad (2.17)$$

Die Proportionalitätskonstante enthält neben der Transmission des eingesetzten Filters und der verschiedenen Fenster einen geometrischen Faktor, die Quantenausbeute und der Verstärkungsfaktor des Photomultipliers sowie den Abschlußwiderstand.  $A_{fi}$  ist die Übergangswahrscheinlichkeit für den beobachteten Übergang.

Für  $N_f(v_L)_{t=0}$  kann folgenden Gleichung angesetzt werden [von Büinaw, 1987].

$$N_f(v_L)_{t=0} \approx [N_i] \frac{F_L s_E c}{h \bar{\nu}_{if}} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} \rho_L(v, v_L, t) \sigma_{if}(v) dv dt \quad (2.18)$$

- [ $N_i$ ]: Konzentration des Rotationsniveaus J im Schwingungszustand v des angeregten Radikals
- $F_L$ : Kreisförmiger Querschnitt des Farbstofflaserstrahls
- $s_E$ : Breite des Photolyselaserprofils in Richtung des Farbstofflaserstrahls. Das Produkt  $F_L s_E$  ist demnach das Beobachtungsvolumen.
- $\rho_L(v, v_L, t)$ : Spektrale Energiedichte des Farbstofflasers
- $\sigma_{if}(v)$ : Frequenzabhängiger Absorptionsquerschnitt des angeregten Überganges

Damit obige Gleichung gelten kann, müssen einige Voraussetzungen erfüllt sein. So dürfen zum Beispiel keine Sättigungseffekte auftreten. Die Gategrenze  $t_a$  muß genügend großen Abstand zum Farbstofflaser haben; denn erst wenn der Laserpuls vollständig abgeklungen ist, klingt die Fluoreszenz tatsächlich exponentiell ab. Der Laserpuls erfolgt symmetrisch um  $t = 0$ . Andernfalls wäre die Abhängigkeit der extrapolierten Anfangsintensität von  $\tau$  komplizierter als hier vorausgesetzt und die Pulsdauer würde mit in die Gleichung einfließen. Darüber hinaus darf durch den Absorptionsprozeß weder die Energiedichte des Lasers noch die Konzentration [ $N_i$ ] der absorbierenden Teilchen beeinflusst werden.

Um die Gleichung 2.18 weiterentwickeln zu können, sind zunächst einige Nebenrechnungen nötig, um Ausdrücke für  $\rho_L$  und  $\sigma_{if}$  herzuleiten. Für die Pulsenergie, die vom Detektor empfangen wird, gilt folgende Beziehung:

$$E_L(\nu_L) = F_L c \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} \rho_L(\nu, \nu_L, t) d\nu dt \quad (2.19)$$

Die Integrationsgrenzen sind wiederum modellhaft. Die Integration erfolgte über die gesamte Pulsdauer und spektrale Breite der Laserstrahlung. Geht man davon aus, daß die Energiedichte bezüglich der Zeit und der Frequenz Gauß-förmig verteilt ist, mit einem Maximum bei  $t = 0$  und  $\nu = \nu_L$ , dann kann ein Ausdruck für die Energiedichte abgeleitet werden, der Gleichung 2.19 erfüllt.

$$\rho_L(\nu, \nu_L, t) = \frac{E_L(\nu_L)}{F_L c} \left( \frac{\beta\gamma}{\pi^2} \right)^{1/2} \exp(-\beta(\nu - \nu_L)^2) \exp(-\gamma^2 t^2) \quad (2.20)$$

$\beta$  und  $\gamma$  sind die charakteristischen Größen der Gauß-Verteilung, die die Band- und Pulsbreite der Laserstrahlung beschreiben. Die Bandbreite  $\Delta\nu_L$ , definitionsgemäß die Breite bei halber Höhe, ist mit  $\beta$  über die Beziehung  $\Delta\nu_L = 2\sqrt{\ln(2)/\beta}$  verknüpft.

Für die Fläche unterhalb der Absorptionslinie im Falle einer Rotationslinie gilt [Demtröder, 1993].

$$\int_0^{\infty} \sigma_{if}(\nu) d\nu = \frac{S_J^J}{(2J+1)} \frac{h\bar{\nu}_{if}}{c} B_{if} = \frac{S_J^J}{(2J+1)} \frac{c^2}{8\pi\bar{\nu}_{if}^2} A_{if} \quad (2.21)$$

$S_J^J$ : Hönl-London Faktor für die Anregungslinien in den entsprechenden P-, Q- und R-Zweigen. Geteilt durch die Entartung  $(2J+1)$  ergibt sich der Anteil einer Linie am gesamten Absorptionsübergang für ein gegebenes J.

$B_{if}$ : Einstein-Koeffizient für die stimulierte Absorption des Anregungsüberganges

Im Falle einer Rotationslinie eines Schwingungsüberganges kann für  $\sigma_{if}$  von einem einzigen Gaußprofil bezüglich der Frequenz ausgegangen werden. Dadurch ergibt sich für  $\sigma_{if}$  folgende Beziehung, die wiederum Gleichung 2.21 erfüllt.



$$\sigma_{\text{if}}(\nu) d\nu = \frac{S_J^j}{(2J+1)} \frac{c^2 A_{\text{if}}}{8\pi \bar{\nu}_{\text{if}}^2} \left( \frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/2} \exp\{-\alpha(\nu - \nu_L)^2\} \quad (2.22)$$

Die Größe  $\alpha$  ist mit der Linienbreite  $\Delta\nu_{1/2}$ , wie oben die Bandbreite der Laserstrahlung, über die Beziehung  $\Delta\nu_{1/2} = 2\sqrt{\ln(2)/\alpha}$  verknüpft. Die Gleichungen 2.20 und 2.22 können jetzt in Gleichung 2.15 eingesetzt werden und die entsprechenden Integrale gelöst werden. Unter Berücksichtigung von Gleichungen 2.14 bis 2.17 wird schließlich durch weitere Integration ein Ausdruck für  $I_F$  erhalten.

$$I_F \propto [N_i] E_L \frac{S_E}{S} \frac{S_J^j}{(2J+1)} \frac{A_{\text{if}} A_{\text{fi}}}{\bar{\nu}_{\text{if}}^5} F_{\text{Gate}} \quad (2.23)$$

Die Gleichung 2.23 verdeutlicht, daß die Intensität der Fluoreszenzstrahlung von Radikalen, die durch einen kurzen Laserpuls angeregt werden, direkt proportional der Gesamtkonzentration der Radikale ist. Dieser Zusammenhang bildet die Grundlage der Messung mittels Laser-induzierten Fluoreszenz. Dabei bedeutet „induziert“ nicht, daß es sich bei der Strahlung um eine induzierte Strahlung im Einstein'schen Sinne handelt. Vielmehr wird lediglich die gemessene spontane Emission durch vorherige Laseranregung ermöglicht, also induziert. Die Gleichung 2.23 zeigt aber auch, wie stark die Intensität von den jeweiligen Übergangswahrscheinlichkeiten und der Pulsenergie des anregenden Farbstofflasers und somit auch weiteren experimentellen Rahmenbedingungen abhängig ist. Aus diesem Grunde wird die Methode der Laser-induzierten Fluoreszenz hauptsächlich zur Bestimmung relativer Konzentrationen eingesetzt. Zur Bestimmung absoluter Konzentrationen bedarf es meist sehr aufwendiger Kalibriermessungen mit Reaktionsmischungen bekannter Zusammensetzung. Unter identischen Meßbedingungen (Druck, Temperatur, Spannung am Photomultiplier etc.) gilt dann:

$$[R] = [R]_E \cdot \frac{I_F}{I_F^E} \quad (2.24)$$

[R]: Teilchenkonzentration bei der Messung

[R]<sub>E</sub>: bekannte Teilchenkonzentration bei der Kalibriermessung

I<sub>F</sub>: Fluoreszenzintensität

I<sub>F</sub><sup>E</sup>: Fluoreszenzintensität bei der Kalibriermessung

In dieser Arbeit werden in der Meßzelle Radikale durch die Photolyse geeigneter Vorläufer-substanzen mittels Excimerlaserphotolyse erzeugt. Aus der Intensität der Laserstrahlung kann auf die erzeugte Photonenzahl geschlossen werden. Das Lambert-Beer-Gesetz bildet die Grundlage zur Berechnung der von einem Medium absorbierten Photonenzahl.

$$N_{\text{Photon}}^{\text{abs}} = N_{\text{Photon}}^0 - N_{\text{Photon}}^{\text{trans}} = N_{\text{Photon}}^0 \cdot (1 - \exp[-\sigma(\lambda) \cdot [\text{Vorläufer}] \cdot l]) \quad (2.25)$$

- $N_{\text{Photon}}^0$  : Anzahl der emittierten Photonen  
 $\sigma(\lambda)$  : Absorptionsquerschnitt des Vorläufers in  $\text{cm}^2$   
 [Vorläufer]: Konzentration der Vorläufersubstanz in  $\text{cm}^{-3}$   
 l: Länge der Absorptionsstrecke in cm

Für kleine Absorptionen, d.h.  $\sigma \cdot [\text{Vorläufer}] \cdot l \leq 0,1$  kann der Exponentialterm durch den folgenden linearen Term ohne großen Fehler angenähert werden.

$$N_{\text{Photon}}^{\text{abs}} = N_{\text{Photon}}^0 - N_{\text{Photon}}^{\text{trans}} = N_{\text{Photon}}^0 \cdot (\sigma(\lambda) \cdot [\text{Vorläufer}] \cdot l) \quad (2.26)$$

Zur Bestimmung der Radikalkonzentration wird die absorbierte Photonenzahl noch auf das ausgeleuchtete Zellvolumen ( $V = A \cdot l$ ) normiert. Unter Berücksichtigung der Quantenausbeute  $\Phi$  für die Dissoziation erhält man mit der Photonendichte  $n_{\text{Photon}}^0 = N_{\text{Photon}}^0 / A$  für die Radikalkonzentration im Reaktor:

$$\frac{N_{\text{Photon}}^{\text{abs}}}{V} = \frac{N_{\text{Photon}}^0}{A \cdot l} \cdot \sigma(\lambda) \cdot [\text{Vorläufer}] \cdot l \cdot \Phi = n_{\text{Photon}}^0 \cdot \sigma(\lambda) \cdot [\text{Vorläufer}] \cdot \Phi = [\text{Radikale}] \quad (2.27)$$

Aus der Gleichung 2.27 ergibt sich eine Abhängigkeit der Radikalkonzentration von der Photonendichte bzw. Intensität des Photolyselaserpulses. Analog zeigt die Gleichung 2.28 die Abhängigkeit der Konzentrationen angeregter Radikale von der Intensität des Anregungslaserpulses. Beide Abhängigkeiten beeinflussen die Fluoreszenzintensität:

$$I_F \sim [\text{Radikale}^*] \sim N_{\text{Photon}}^{\text{Anregung},0} \sim I_{\text{Anregungslaser}} \quad (2.28/29)$$

$$I_F \sim [\text{Radikale}^*] \sim [\text{Radikale}] \sim N_{\text{Photon}}^{\text{Photolyse},0} \sim I_{\text{Photolyselaser}}$$

Um Schwankungen der Laserleistungen bei den Messungen zu berücksichtigen, wird die gemessene Fluoreszenzintensität auf die Intensität der Laser normiert. Dabei gilt für Einphotonprozessen sowohl bei der Photolyse als auch bei der Anregung folgender Zusammenhang:

$$I_F^{\text{korr}} = \frac{I_F}{I_A \cdot I_P} \quad (2.30)$$

$I_F^{\text{korr}}$  : korrigierte Fluoreszenzintensität

$I_F$ : gemessene Fluoreszenzintensität

$I_A$ : Anregungslaserintensität

$I_P$ : Photolyselaserintensität

Die Laser-induzierte Fluoreszenz ist zusammenfassend betrachtet eine sehr empfindliche Nachweismethode (bis  $10^{10}$  Teilchen  $\text{cm}^{-3}$ ), da die Laser mit hoher Leistung und spektraler Energiedichte verwendet werden und der Nachweis des Fluoreszenzlichtes mit Photomultipliern äußerst empfindlich ist. Dabei werden nur sehr geringe Ansprüche an die zu verwendende Optik gestellt. Aufgrund der hohen erreichbarer Strahlungsdichten können auch Übergänge mit relative kleinen Übergangswahrscheinlichkeiten gepumpt werden. Die relativ niedrige Bandbreite des Farbstofflasers ermöglicht eine selektive Anregung nahe zusammenliegender Übergänge und dies über einen weiten Spektralbereich.

Während alle absorptionsspektroskopischen Techniken im wesentlichen Informationen über die Energieniveaus im angeregten Zustand liefern, erlaubt die Messung der spektral zerlegten Fluoreszenz auch die Bestimmung höherer rovibronischer Niveaus im elektronischen Grundzustand. Die Analyse der Fluoreszenzanregungsspektren ist im allgemeinen einfacher als die von Absorptionsspektren, da bei selektiver Anregung von zum Beispiel nur eines der oberen Niveaus das Spektrum aus regelmäßigen Progressionen von Fluoreszenzbanden besteht. Mit Hilfe der Laser-induzierten Fluoreszenz lassen sich Besetzungsdichten der absorbierenden Radikalen in spezifischen Quantenzuständen (siehe auch Gleichung 2.23.) messen. Damit kann

zum Beispiel die Verteilung der inneren Energie molekularer Reaktions- als auch Photolyseprodukte bestimmt werden.

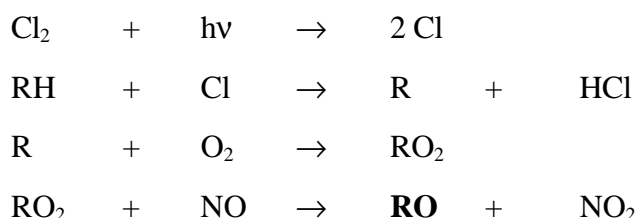
Für weitergehende Erläuterungen zu dieser Methode und allgemein zur Laserspektroskopie sei auf die umfangreiche Literatur zu diesem Themenkreis verwiesen [*Andrews*, 1992; *Demtröder*, 1993; *Hollas*, 1981; *Kinsey*, 1977 ].

### 3 Untersuchungen zur Spektroskopie von Alkoxy-Radikalen

Dieses Kapitel gliedert sich in drei Abschnitte. Zu Beginn werden Moleküle vorgestellt, die als photolysierbare Substanzen zur Erzeugung von Alkoxy-Radikalen in dieser Arbeit verwendet wurden. Im zweiten Abschnitt dieses Kapitels werden die Fluoreszenzeigenschaften der in dieser Arbeit untersuchten Alkoxy-Radikale beschrieben, die die Grundlage der hier benutzten Nachweismethode, der Laser-induzierten Fluoreszenz, bilden. Dabei werden sowohl Fluoreszenzanregungsspektren, dispergierte Fluoreszenzspektren, Photofragment-Emissionspektren der untersuchten Radikale, die bei der 193 nm Photolyse von Alkylnitriten erhalten wurden, vorgestellt und diskutiert. Der letzten Abschnitt dieses Kapitels beschäftigt sich mit der Fluoreszenzlöschung der elektronisch angeregten Alkoxy-Radikale. Die in diesem Kapitel präsentierten spektroskopischen Ergebnisse waren unabdingbare Voraussetzung für die Experimente zur Reaktionskinetik der Alkoxy-Radikale.

#### 3.1 Erzeugung der Alkoxy-Radikale

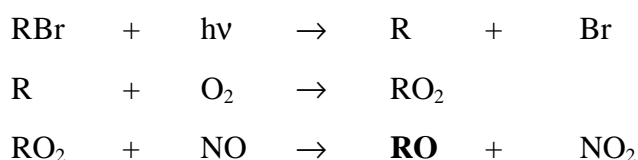
Für die Darstellung von Alkoxy-Radikalen in gepulsten Experimenten stehen im wesentlichen fünf unterschiedliche Methoden zur Verfügung, die sich hinsichtlich der Vorläufersubstanzen und der Photolysewellenlängen unterscheiden. Darüber hinaus ist von Bedeutung, ob das Alkoxy-Radikal direkt durch die Photolyse des photochemischen Vorläufers oder erst indirekt durch Reaktionen des durch die Photolyse primär gebildeten Radikals entstehen. So lassen sich indirekt aus einem Gemisch aus einem Alkan, Chlor, Sauerstoff und Stickstoffmonoxid durch Photolyse von Chlormolekülen Alkoxy-Radikale (RO) über folgenden Oxidationsmechanismus darstellen:



Diese Reaktionskette stellt die allgemeinste Methode zur Darstellung von Alkoxy-Radikalen dar und bietet sich dann an, falls keine Substanzen zur direkten Photolyse zur Verfügung stehen. Die Auswertung von Konzentrations-Zeit-Profilen ist sehr aufwendig, da sowohl der Al-

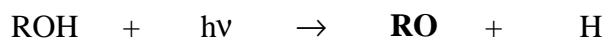
koxy-Radikalaufbau- als auch -abbaureaktionen stattfinden und somit berücksichtigt werden müssen. Darüber hinaus entstehen in dieser Reaktionskette bei Alkanen mit mehr als zwei Kohlenstoffatomen verschiedene isomere Radikale, so daß ein selektiver Nachweis der Alkoxy-Radikale als auch eine Analyse der Reaktionen schwierig sind.

Eine weitere Methode geht von einer Photolyse eines Gemisches aus einem Bromalkan, Sauerstoff und Stickstoffmonoxid [Hein, 1999]. Dabei wird durch direkte Photolyse eines spezifischen Bromalkans selektiv das „gewünschte“ Alkoxy-Radikal über folgende Reaktionssequenz erzeugt:



Diese Methode ist zwar bezüglich der Erzeugung von Alkoxy-Radikalen sehr selektiv, aber auch hier ist die Auswertung von Konzentrations-Zeit-Profilen aufgrund des Alkoxy-Radikalauf- bzw. -abbaus sehr aufwendig. Zudem wird durch Abbaureaktionen der intermediär gebildeten Alkoxy-Radikalen im Laufe der Oxidationskette wiederum kleinere Alkoxy-Radikale gebildet, so daß die Selektivität zumindest für große Reaktionszeiten wieder aufgehoben wird. Ein weiterer Nachteil dieser Methode besteht auch darin, daß eine Vielzahl an Radikalen neben den zu untersuchenden Alkoxy-Radikalen zeitgleich koexistieren, so daß eine selektiver Fluoreszenznachweis schwierig erscheint.

Aufgrund dieser Nachteile der indirekten Darstellungsmethoden wurde in dieser Arbeit zur Erzeugung von Alkoxy-Radikalen ausschließlich auf direkte Methoden zurückgegriffen. In der Vergangenheit wurden im wesentlichen drei direkte Darstellungsmethoden für Alkoxy-Radikale für kinetische Untersuchungen angewendet. *Karthäuser* [1990] untersuchte den Nachweis von Alkoxy-Radikalen aus der direkten Photolyse von Alkoholen.:



Alkohole sind kommerziell in hoher Reinheit verfügbar. Sie sind thermisch sehr stabil, so daß Messungen bis 800 °C durchgeführt werden können. Darüber hinaus zeigen sie keine Fluoreszenz im Bereich der Alkoxy-Radikal-Fluoreszenz. Die Photolyse muß allerdings bei sehr kleinen Wellenlängen (vorzugsweise bei 193 nm) erfolgen, da die OH-Bindung ( $D(\text{RO-H}) \approx 420 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) relativ stabil ist. Dabei besteht aber die Gefahr, daß nicht nur selektiv die OH-Bindung gespalten wird, sondern auch Hydroxyl-Radikale entstehen. Unerwünschte Photolyseprodukte können aber die zu untersuchenden Reaktionen beeinflussen. Zudem müssen Reaktionen der bei der Photolyse entstehenden Wasserstoffatome beachtet werden. Aus diesem Grunde stellen Alkohole nicht die idealen photochemischen Vorläufersubstanzen dar und wurden in dieser Arbeit nicht verwendet.

In der Vergangenheit haben sich in vielen kinetischen Untersuchungen Alkylnitrite als photochemische Vorläufer für die direkte Erzeugung von Alkoxy-Radikalen bewährt. Die Photolyse von Alkylnitriten führt zur direkten Bildung von Alkoxy-Radikalen und Stickstoffmonoxid [Heicklen, 1988]:



Alkylnitrite lassen sich unter geringem präparativen Aufwand aus den entsprechenden Alkoholen synthetisieren (siehe Abschnitt 2.9.1). Die Photolyse der Alkylnitriten kann schon bei relativ großen Wellenlängen erfolgen, so daß die Wahrscheinlichkeit der Entstehung ungewollter Zersetzungsprodukte der Reaktanden gering gehalten werden kann. Allerdings müssen die Reaktionen der ebenfalls entstehenden NO-Radikale berücksichtigt werden. Alkylnitrite werden mit zunehmender Kettenlänge thermisch instabil, so daß bei den hier benutzten Alkylnitriten Messungen nur bis zu einer Temperatur von ca 80 °C durchgeführt werden können. Bleibt man jedoch unterhalb dieser Temperatur, so stellen Alkylnitrite geeignete photochemische Vorläufersubstanzen zur direkten Erzeugung von Alkoxy-Radikalen dar.

Neben den Alkylnitriten wurde in dieser Arbeit auch das Alkylperoxid Di-*tert*-Butylperoxid erstmals zur Generierung von *tert*-Butoxy-Radikalen in einer kinetischen Untersuchung mittels Laser-induzierter Fluoreszenz benutzt:



Die Vorteile dieser Erzeugungsmethode sind offensichtlich. Neben den zu untersuchenden Alkoxy-Radikalen entstehen bei der Photolyse keine unerwünschten Nebenprodukte [Calvert, 1966], deren Kinetik bei der Auswertung von Konzentrations-Zeit-Profilen Berücksichtigung finden müssten. Zudem ist die Quantenausbeute dieser photolytischen Reaktion bezüglich der Bildung der Alkoxy-Radikalen gleich zwei. Di-*tert*-Butylperoxid ist kommerziell leicht erhältlich, da es auch industriell als Radikalstarter für radikalische Polymerisationen in großem Umfang Verwendung findet.

In den folgenden Unterabschnitten wird das Photolyseverhalten der in dieser Arbeit benutzten Alkylnitrite bzw. des Di-*tert*-Butylperoxids eingehend vorgestellt und diskutiert. Zur Bestimmung von Absorptionskoeffizienten wurden zudem UV-Absorptionsspektren aufgenommen. Die gemessenen Intensitäten mit ( $I(\lambda)$ ) und ohne ( $I_0(\lambda)$ ) Gas wurden gemäß dem Lambert-Beer-Gesetz verarbeitet.

### 3.1.1 UV-Absorptionsspektren der Alkylnitrite

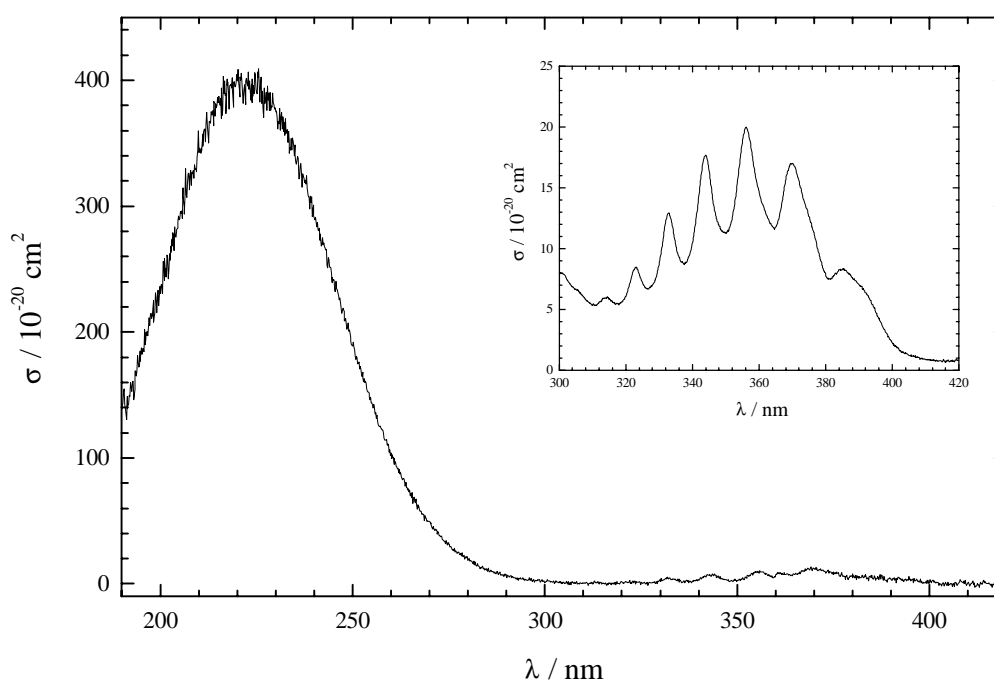
Zur Charakterisierung der Alkylnitrite und Bestimmung der Absorptionskoeffizienten bei den eingesetzten Excimer-Laserwellenlängen von 193 nm (ArF), 248 nm (KrF) und 351 nm (XeF) wurden mit der in Abschnitt 2.8 beschriebenen Meßapparatur UV-Absorptionsspektren im Wellenlängenbereich zwischen 190 bis 420 nm aufgenommen. Mit Hilfe der so ermittelten Absorptionskoeffizienten und der eingestrahelten Laserfluenz läßt sich die initiale Radikalkonzentration mit Hilfe der zuvor vorgestellten Gleichung 2.27 abschätzen.

Die erhaltenen Absorptionsspektren sind in den Abbildungen 3.1 - 3.4 dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Absorptionsspektren von *n*- und iso-Butylnitrit nicht explizit gezeigt, sondern nur die Absorptionskoeffizienten bei den verwendeten Laserwellenlängen in einer folgenden Tabelle aufgelistet, da deren Spektren qualitativ mit den in dieser Arbeit gezeigten nahezu identisch sind. Die Spektren zeigen die für die Alkylnitrite typische Struktur, bestehend aus einer breiten intensiven diffusen und einer intensitätsschwächeren strukturierten Absorptionsbande. Die Übereinstimmung der Absorptionsspektren mit Messungen anderer Autoren [Heicklen, 1988] ist sowohl hinsichtlich der Bandenlage als auch der Größe der Absorptionskoeffizient gut. Bei  $\lambda \approx 220$  nm befindet sich das Maximum der Bande von hoher Intensität, die dem ( $n, \sigma^*$ )-Übergang der Nitritgruppe zugeordnet werden kann. Die Absorptionsspektren zeigen um 370 nm zusätzlich eine strukturierte aber schwächere Bande des ( $n, \pi^*$ )-

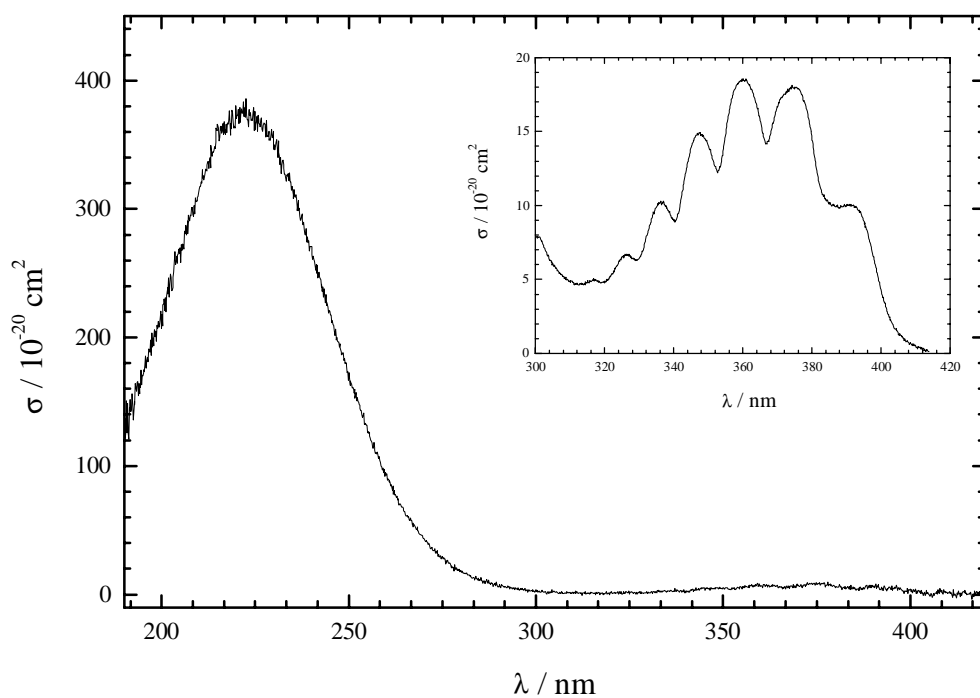


Überganges. Die Schwingungsprogression stammt von der Anregung der N=O-Schwingung im elektronisch angeregten Zustand des Nitrits.

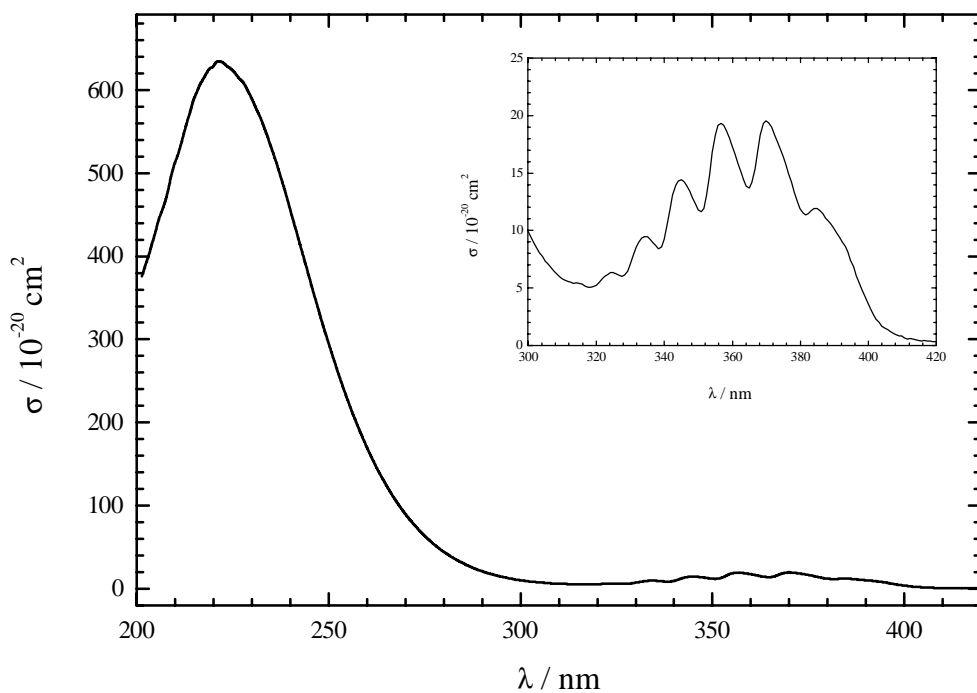
In der Literatur wird die Frage, welche nichtbindenden Elektronen für die Übergänge verantwortlich sind, kontrovers diskutiert. *Sidman* [1958] schreibt den Hauptteil der Absorption den nichtbindenden Sauerstoffelektronen zu, wogegen *Calvert* und *Pitts* [1966] die „Lone-Pair“ Elektronen am Stickstoff für diesen Übergang verantwortlich macht.



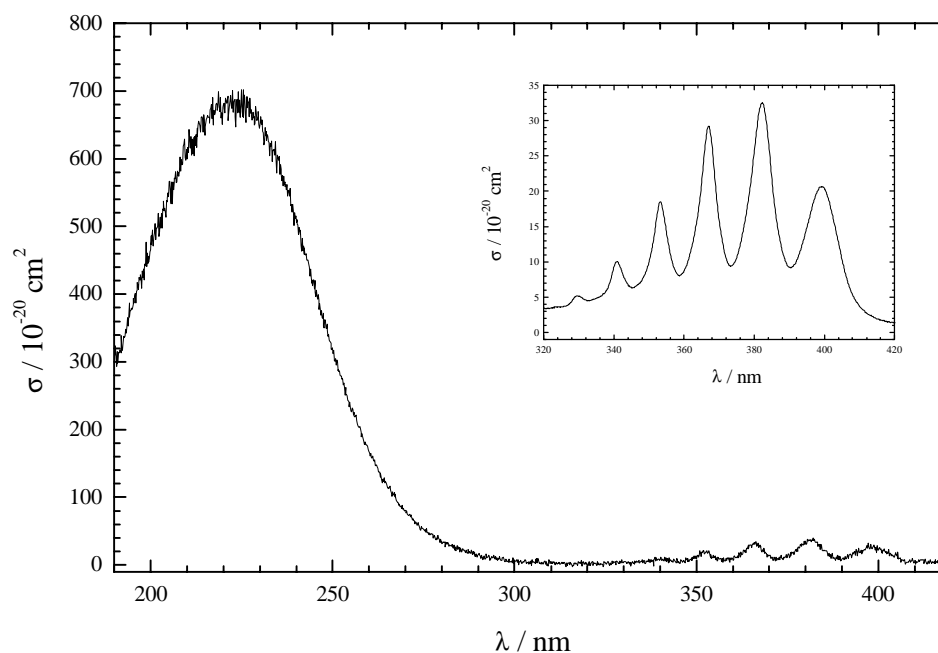
**Abbildung 3.1:** UV-Absorptionsspektrum von n-Propylnitrit,  $[n\text{-Propylnitrit}] = 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  
 $T = 295 \text{ K}$ , Auflösung: 0,1 nm



**Abbildung 3.2:** UV-Absorptionsspektrum von iso-Propylnitrit,  $[\text{iso-Propylnitrit}] = 9,7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ,  $T = 295 \text{ K}$ , Auflösung:  $0,1 \text{ nm}$



**Abbildung 3.3:** UV-Absorptionsspektrum von 2-Butylnitrit,  $[\text{2-Butylnitrit}] = 7,1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ,  $T = 295 \text{ K}$ , Auflösung:  $1 \text{ nm}$



**Abbildung 3.4:** UV-Absorptionsspektrum von *tert*-Butylnitrit, [*tert*-Butylnitrit] =  $1,2 \cdot 10^{16}$   $\text{cm}^{-3}$ ,  $T = 295 \text{ K}$ , Auflösung: 1 nm

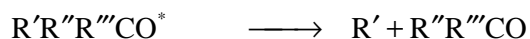
Aufgrund von  $\pi$ -Bindungsanteilen ist die Rotation um die N-O-Einfachbindung soweit eingeschränkt, daß die Alkylnitrite im thermodynamischen Gleichgewicht in Abhängigkeit von der Temperatur und der Struktur aus einer Mischung von *cis*/*trans*-Isomeren koexistieren. Die Absorptionsbanden der *cis*/*trans*-Isomere weisen nur geringfügige Verschiebungen auf. Aus diesem Grunde kommt es zu einer Verbreiterung der Banden in der zweiten Absorptionsbande um 370 nm in Abhängigkeit vom Isomerenverhältnis. Die Banden werden beim Übergang von primären zu den sekundären Alkylnitrite breiter und diffuser; allerdings werden bei den tertiären Alkylnitriten die Banden wieder schärfer, was sich besonders gut am Absorptionsspektrum des *tert*-Butylnitrit nachvollziehen läßt. Die Erklärung für dieses Verhalten ist die Tatsache, daß die Alkylnitrite mit zunehmender Verzweigung am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom in der *trans*-Form vorliegen, wobei zusätzlich berücksichtigt werden muß, daß die *cis*- und *trans*-Isomere unterschiedliche elektronische Übergangswahrscheinlichkeiten aufweisen. Tertiäre Alkylnitrite liegen schlußendlich vollständig in der *trans*-Form vor. Die Tabelle 3.1 faßt die Absorptionsquerschnitte der Alkylnitrite bei den eingesetzten Excimer-Laserwellenlängen zusammen.

**Tabelle 3.1:** Absorptionsquerschnitte der Alkylnitrite bei den Wellenlänge des Photolyse-Excimerlasers

Substanz	$\sigma / 10^{-19} \text{ cm}^2_{193\text{nm}}$	$\sigma / 10^{-19} \text{ cm}^2_{248\text{nm}}$	$\sigma / 10^{-19} \text{ cm}^2_{351\text{nm}}$
n-Propylnitrit	$15 \pm 2$	$21 \pm 3$	$1,2 \pm 0,2$
iso-Propylnitrit	$16 \pm 2$	$19 \pm 2$	$1,3 \pm 0,3$
tert.-Butylnitrit	$35 \pm 4$	$35 \pm 6$	$1,2 \pm 0,2$
2-Butylnitrit	$< 37$	$32 \pm 4$	$1,1 \pm 0,2$
n-Butylnitrit	—	—	1,4
iso-Butylnitrit	—	—	1,3

### 3.1.2 Alkylnitrite als photochemische Radikalvorläufer

Der wichtigste primäre photochemische Prozeß der Alkylnitrite ist die homolytische Spaltung der RO-NO Bindung unter Bildung von Stickstoffmonoxid und Alkoxy-Radikalen, von denen ein Teil  $\alpha$  so weit vibratorisch angeregt ist, daß die unimolekulare Reaktionsschwelle für den Zerfall überschritten wird und sich die Alkoxy-Radikale spontan zersetzen [Heicklen, 1988]:



$\Phi_1$ : Primäre Quantenausbeute der Photodissoziation

$\alpha$ : Anteil vibratorisch angeregter Alkoxy-Radikale

Neben dem spontanen Zerfall zeigen vibratorisch heiße Radikale häufig ein von nicht angeregten Radikalen unterschiedliches kinetisches Verhalten gegenüber anderen Reaktionspartnern.

Aus diesem Grunde sollte deren Bildung bei kinetischen Untersuchungen von Radikalen im Grundzustand vermieden werden.

*Heicklen* [1988] gibt in seinem Review-Artikel Werte für die primären Quantenausbeuten  $\Phi_1$  und den Anteil  $\alpha$  angeregter Radikale im Bereich des  $(n,\pi^*)$ -Übergangs bei 366 nm und im Bereich des  $(n,\sigma^*)$ -Übergangs bei 253 nm für einige der in dieser Arbeit verwendeten Alkylnitrite an, die in Tabelle 3.2 zusammengefaßt sind. Leider stehen für die Excimer-Laserwellenlängen 248 nm und 351 nm keine Literaturdaten zur Verfügung. Es läßt sich aber vermuten, daß die angegebenen Quantenausbeuten denen bei 248 nm bzw. 351 nm ähneln. So zeigt sich im Progressionsbereich des  $(n,\pi^*)$ -Übergangs des Isopropylnitrits keine signifikante Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Wellenlänge im Bereich 327-391 nm.

**Tabelle 3.2:** Primäre Quantenausbeuten der Photodissoziation  $\Phi_1$  der Alkylnitrite und Anteil der dabei gebildeten vibratorisch angeregten Alkoxy-Radikale  $\alpha$ . [*Heicklen*,1988]

Alkylnitrit	254 nm		366 nm	
	$\Phi_1$	$\alpha$	$\Phi_1$	$\alpha$
i-Propylnitrit	$\approx 1$	0,86	0,35	0,03
n-Propylnitrit	-	-	0,38	$\approx 0$
n-Butylnitrit	-	-	0,19	-
iso-Butylnitrit	-	-	0,19	-
tert.-Butylnitrit	$\approx 1$	0,87	-	$\approx 0$

Werden Alkylnitrite bei einer Wellenlänge 248 nm photolysiert, so werden aufgrund des deutlich größeren Absorptionsquerschnittes und der größeren Quantenausbeute mehr Radikale generiert. Allerdings werden dabei nahezu alle Radikale vibratorisch heiß gebildet [*Heicklen*, 1988]. Die Photolyse bei noch kleineren Wellenlängen führt zu einer noch weitergehenden Anregung der entstehenden Alkoxy-Radikale. So ist die 193 nm Photolyse von  $C_1$ - $C_3$  Alkylnitriten seit langem eine etablierte Methode zur Erzeugung der entsprechenden elektronisch ange-

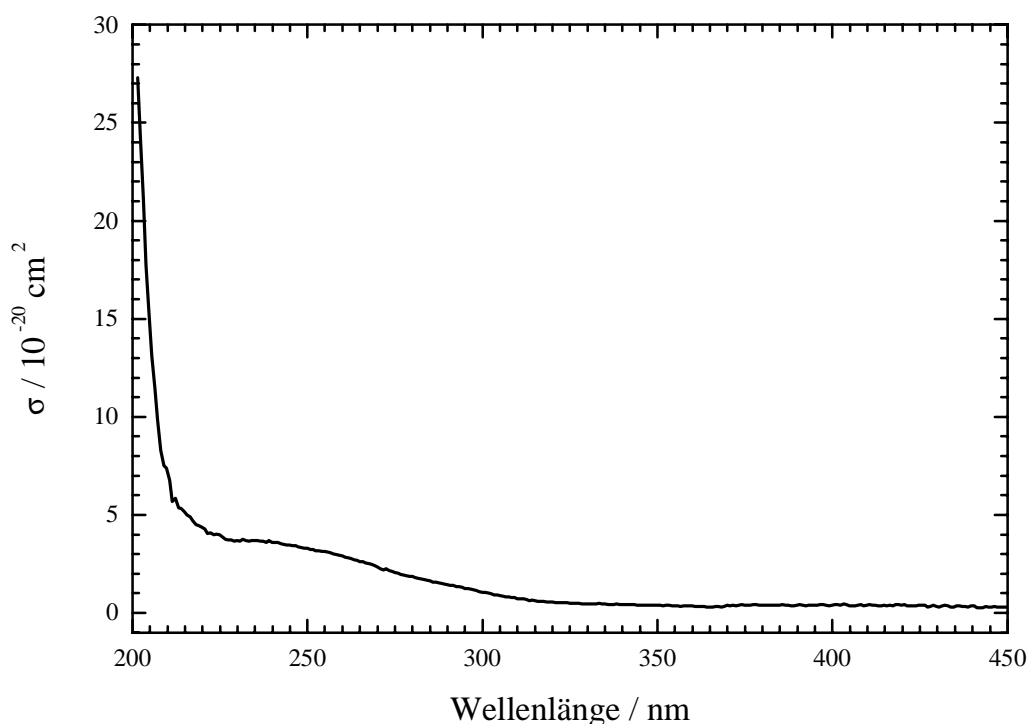
regten Alkoxy-Radikale. Sie wird auch in dieser Arbeit verwendet, um Photofragment-Emissionsspektren der so gebildeten elektronisch angeregten Alkoxy-Radikale zu erhalten.

Da die Bildung vibratorisch angeregter Radikale bei 351 nm zu vernachlässigen ist, wurde die Photolyse für spektroskopische und kinetische Untersuchungen an dem elektronischen Grundzustand bei dieser Wellenlänge durchgeführt.

Wie aus Tabelle 3.2 entnommen werden kann, dissoziieren bei einer Anregung bei 366 nm und somit folglich bei 351 nm nur 20-40 % der angeregten Nitritmoleküle. Die restlichen Moleküle geben ihre Energie in Form von Fluoreszenzstrahlung ab, ohne zu dissoziieren. Nach *Ludwig et. al.* [1969] ist der  $^1(n,\pi^*)$ -Zustand im angeregten Nitrit selbst nicht antibindend bezüglich der RO-NO Bindung. Vielmehr erfolgt nach Anregung ein Intersystem-Crossing zum  $^3(n,\sigma^*)$ -Zustand, der mit dem  $^1(n,\sigma^*)$ -Absorptionskontinuum um 220 nm verbunden ist. In Konkurrenz zum Intersystem-Crossing kann die Desaktivierung des  $^1(n,\pi^*)$ -Zustandes auch in Form von merklicher Fluoreszenz erfolgen. Dieser Umstand erschwert den Nachweis bzw. die Aufnahme von Fluoreszenzanregungsspektren von Alkoxy-Radikalen im elektronischen Grundzustand, da durch die Fluoreszenz des photochemischen Vorläufermoleküls ständig ein Untergrundsignal vorhanden ist. Auf die Lösung dieses Problems wird in Kapitel 3.2 ff noch näher eingegangen werden.

### 3.1.3 UV-Absorptionsspektrum von Di-*tert*-Butylperoxid

Zur Bestimmung der Absorptionskoeffizienten bei den eingesetzten Excimer-Laserwellenlängen von 193 nm (ArF), 248 nm (KrF) und 351 nm (XeF) wurde mit der in Abschnitt 2.8 beschriebenen Meßapparatur ein UV-Absorptionsspektrum im Wellenlängenbereich zwischen 190 bis 420 nm aufgenommen. Das erhaltene Absorptionsspektrum ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Das Spektrum von Di-*tert*-Butylperoxid zeigt keine signifikante Struktur, sondern weist nur unterhalb von ca. 340 nm eine Zunahme der Absorption auf. Die Peroxide weisen zwei benachbarte Sauerstoffatome mit überlappenden „lone-pair“ Orbitalen auf. Diese Überlappung führt zu energetisch niedrigen bindenden und energetisch höheren nicht-bindenden Molekülorbitalen, welche vollständig mit Elektronen ausgefüllt sind. Die ansteigende Bande unterhalb von ca. 340 nm kann daher nach *Calvert* und *Pitts* [1966] einem Übergang zwischen dem beiden energetisch naheliegenden  $\pi_{p_{x,y}}^* \rightarrow \sigma_{p_z}^*$  Niveaus zugeordnet werden. Die Übereinstimmung des gemessenen Absorptionsspektrums mit der zuvor zitierten Literaturstelle ist hinsichtlich Bandenlage und der Größe der Absorptionsquerschnitte sehr gut.



**Abbildung 3.5:** UV-Absorptionsspektrum von Di-*tert*-Butylperoxid, [Di-*tert*-Butylperoxid]  
 $= 1,23 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $T = 295 \text{ K}$ , Auflösung: 1 nm

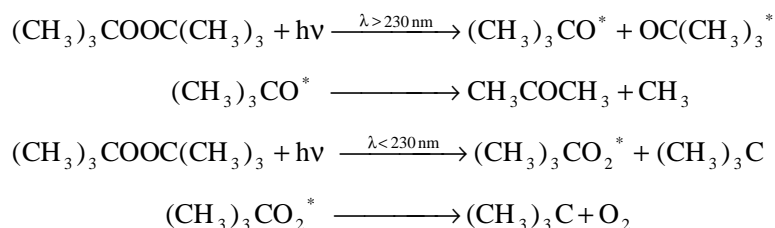
Für die Excimer-Laserwellenlänge von 248 nm ergibt sich folgender Absorptionskoeffizient:

$$\sigma(248 \text{ nm}) = (3,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$$

### 3.1.4 Di-*tert*-Butylperoxid als photochemische Radikalvorläufer

In der ersten Absorptionsbande der Di-Alkylperoxide erfolgt der primäre Photodissoziationsprozeß über den Bruch der schwachen RO-OR Bindung unter Bildung von vibratorisch angeregten Alkoxy-Radikalen. Die durch die Photolyse von den entstehenden Alkoxy-Radikalen abzuführenden Überschussenergie ist sehr groß. Bei einer Wellenlänge von 248 nm ergibt sich zum Beispiel für die Photolyse von Di-*tert*-Butylperoxid eine Überschussenergie von  $310 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , die von den beiden *tert*-Butoxy Radikalen aufgenommen werden muß [Finlayson-Pitts *et al.*, 1986]. Dies führt dazu, daß ein großer Teil der so gebildeten Alkoxy-Radikale

fragmentieren, bevor sie durch Stöße mit Badgasmolekülen thermisch und somit vibratorisch equilibrieren können. Bei Wellenlängen unterhalb von 230 nm öffnet sich ein weiterer primärer Photodissoziationskanal unter Bildung eines Alkyl- und eines Alkylperoxy-Radikals. Für die Photolyse von Di-*tert*-Butylperoxid lassen sich die zuvor beschriebenen photochemischen Prozesse im folgenden Schema zusammenfassen [Calvert und Pitts, 1966]:



Um einerseits die Überschußenergie bei der Photolyse möglichst klein zu halten und andererseits eine große Zahl an Radikalen bei der Excimerlaser-Photolyse zu erzeugen, wurde die Photolyse des Di-*tert*-Butylperoxids bei der Excimer-Laserwellenlänge von 248 nm durchgeführt. Im Vergleich zum Absorptionsquerschnitt des entsprechenden Alkylnitrits bei 351 nm ist der des Di-*tert*-Butylperoxids bei 248 nm zwar fast um eine Größenordnung kleiner, aber die primäre Quantenaubeute für dessen Photolyse beträgt zwei.

Ein weiterer Vorteil dieses photochemischen Vorläufermoleküls besteht darin, daß es keine Fluoreszenz im Anregungsbereich des *tert*-Butoxy-Radikals aufweist, was den Nachweis des *tert*-Butoxy Radikals mittels Laser-induzierter Fluoreszenz sensitiver macht. Aus diesem Grunde wurde für die kinetischen Untersuchungen ausschließlich das Dialkylperoxid als photochemisches Vorläufermolekül verwendet. Darüber hinaus ist Di-*tert*-Butylperoxid eine stabile Verbindung, bei der Zersetzung erst oberhalb einer Temperatur von 120 °C stattfindet.

Von einer Verwendung weiterer Di-Alkylperoxide als photochemische Vorläufersubstanzen für die anderen in dieser Arbeit untersuchten Radikale wurde abgesehen, da zum einen deren saubere Synthese äußerst aufwendig und ineffektiv ist und zum anderen weniger verzweigte Di-Alkylperoxide aufgrund der latenten Explosionsgefahr sehr schwierig zu handhaben sind.



### 3.2 Fluoreszenznachweis von Alkoxy-Radikalen

Die Spektroskopie der gesättigten Alkoxy-Radikale wird aufgrund ihrer Bedeutung im troposphärischen Abbauprozess der entsprechenden Kohlenwasserstoffe bereits seit Ende der siebziger Jahre des letzten Jahrhunderts untersucht. Dabei konzentrierten sich diese spektroskopischen Untersuchungen hauptsächlich auf die kleinsten Alkoxy-Radikale: **Methoxy** [Wendt *et al.*, 1979; Foster *et al.*, 1988; Liu *et al.*, 1989; Inoue *et al.*, 1980; Misra *et al.*, 1993; Misra *et al.*, 1992; Fuke *et al.*, 1986; Powers *et al.*, 1997], **Ethoxy** [Inoue *et al.*, 1981; Ebata *et al.*, 1982; Foster *et al.*, 1986; Tan *et al.*, 1993; Zhu *et al.*, 1996 ] und **n-iso-Propoxy** [Balla *et al.*, 1985; Mund *et al.*, 1998; Foster *et al.*, 1986; Carter *et al.*, 2000].

Dabei zeigte sich, daß die Alkoxy-Radikale einen elektronischen Übergang im nahen UV-Bereich zeigen, welcher mit der Methode der Laser-induzierten Fluoreszenz als Fluoreszenzanregungsspektrum nachgewiesen werden kann und in erster Linie durch eine Progression der CO-Streckschwingung des elektronisch angeregten Zustandes dominiert wird, da sich diese Bindungslänge signifikant beim Übergang in den elektronisch angeregten Zustand vergrößert. Fluoreszenzspektren, die nach Pumpen eines Überganges im entsprechenden Fluoreszenzanregungsspektrum erhalten wird, sind als Folge rascher Vibrationsrelaxation im elektronisch angeregten Zustand rot verschoben und zeigen ebenso die typische CO-Schwingungsprogression des elektronischen Grundzustandes.

In der Literatur wird die Nomenklatur des für den UV-Übergang der Alkoxy-Radikale ( $\geq C_2$ ) verantwortlichen elektronisch angeregten Zustandes kontrovers diskutiert. So wird der UV-Übergang entweder mit  $\tilde{A} - \tilde{X}$ , wie es allgemein üblich ist, oder mit  $\tilde{B} - \tilde{X}$  bezeichnet. Alle Alkoxy-Radikale können generell als substituierte Methoxy-Radikale angesehen werden, welches eine  $C_{3v}$  Symmetrie aufweist und den bekannten  $\tilde{A}^2A_1 - \tilde{X}^2E$  Übergang im nahen UV zeigt. Für alle anderen Alkoxy-Radikale, außer *tert*-Butoxy, ist die Symmetrie niedriger und der  $\tilde{X}^2E$ -Zustand spaltet somit auf in ein Paar von Zuständen, wobei der eine als Grundzustand  $\tilde{X}$  und der andere als der energetisch tiefste angeregte Zustand  $\tilde{A}$  aufgefaßt werden kann. Insoweit kann der zum Methoxy-Radikal analoge UV-Übergang der anderen Alkoxy-Radikale als  $\tilde{B} - \tilde{X}$  Übergang (außer für *tert*-Butoxy) bezeichnet werden. Ein spektroskopischer Nachweis des energetisch niedrigsten angeregten Zustandes steht jedoch noch aus. Aus diesem Grunde wurde in dieser Arbeit, wie allgemein üblich, der nahe UV-Übergang aller Alkoxy-Radikale als  $\tilde{A} - \tilde{X}$ -Übergang bezeichnet.

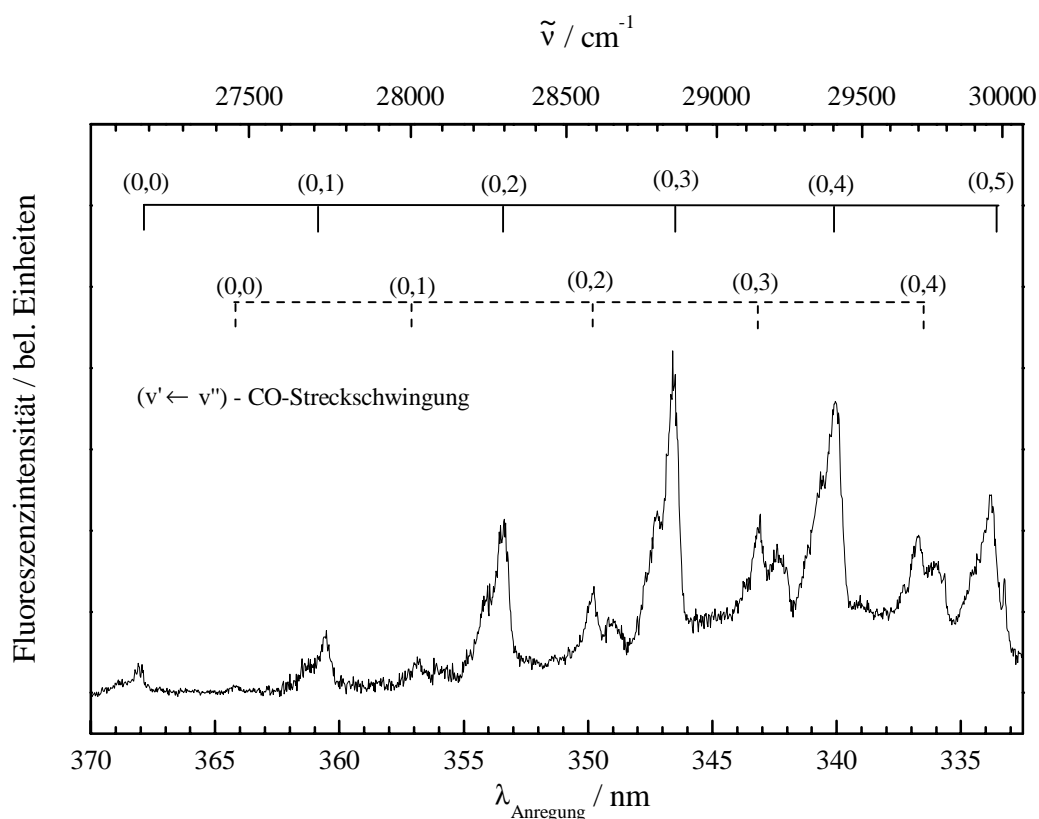
Die Spektroskopie der zuvor genannten „kleinen“ Alkoxy-Radikale ist mittlerweile gut verstanden. So stehen für das Methoxy- [Foster *et al.*, 1988] und Ethoxy-Radikal [Zhu *et al.*, 1996, Tan *et al.*, 1993] eine nahezu vollständige Vibrationsanalyse, für Methoxy sogar eine vollständige Rotationsanalyse [Liu *et al.*, 1989] der Fluoreszenzanregungsspektren und dispergierten Fluoreszenzspektren, die im gepulsten Molekularstrahl einer Überschallexpansion gemessen wurden, zur Verfügung. Die Spektroskopie der größeren Alkoxy Radikale ( $\geq C_4$ ) war dagegen bis zu Beginn dieser Arbeit nahezu unbekannt. Die fehlende Kenntnis der Fluoreszenzanregungsspektren behinderte somit auch direkte kinetische Untersuchungen an diesen Radikalen. Ziel dieser Arbeit war es daher, insbesondere den Nachweis von Butoxy-Radikale mittels der Methode der Laser-induzierten Fluoreszenz zu untersuchen, um somit die Grundlage für direkte kinetische Messungen an diesen Radikalen zu ermöglichen. Im Laufe dieser Arbeit ist es mehreren Arbeitsgruppen parallel und nahezu zeitgleich gelungen, Alkoxy-Radikale bis zu einer Kohlenstoffatomzahl von zwölf im gepulsten Molekularstrahl einer Überschallexpansion nachzuweisen. Dabei wurden die spektroskopischen Ergebnisse dieser Arbeit mehrmals bestätigt.

Die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen an Propoxy- und Butoxy-Radikalen dieser Arbeit, die die Grundlage für die später vorgestellten kinetischen Messungen bilden, werden nun im folgenden vorgestellt.

### **3.2.1 iso-Propoxy**

Das Fluoreszenzanregungsspektrum des iso-Propoxy-Radikals wurde bereits von mehreren Arbeitsgruppen publiziert. Dabei wurden die Fluoreszenzspektren entweder im gepulsten Molekularstrahl einer Überschallexpansion [Foster *et al.*, 1986; Carter *et al.*, 2000] oder unter thermalisierten Bedingungen bei einigen mbar eines Badgases, wie Helium, Argon oder Stickstoff, [Balla *et al.*, 1985; Mund *et al.*, 1998] erhalten. Da die photochemische Vorläufersubstanz iso-Propylnitrit im selben Wellenlängenbereich wie das entsprechende iso-Propoxy-Radikal fluoresziert, besteht die Schwierigkeit bei der Messung des Fluoreszenzanregungsspektrums in der Trennung dieser beiden Fluoreszenzen unterschiedlichen Ursprungs. Aus diesem Grunde wurde zu jedem Meßwert (Fluoreszenzintensität) bei einer Wellenlänge mit Photolyse ein Wert ohne Photolyse ermittelt, aus deren Differenz sich die Fluoreszenzintensität des zu untersuchenden Radikals ergibt. Das iso-Propoxy-Radikal diente in dieser Arbeit somit in erster Linie als Testradikal, welches dazu benutzt wurde, um die Literaturspektren zu reproduzieren und somit das zuvor beschriebene Meßverfahren auf dessen Zuverlässigkeit zu überprüfen. Dies

war insbesondere vor dem Hintergrund, daß diese meßtechnischen Schwierigkeiten bei den größeren Alkoxy-Radikalen auch auftreten könnten, um so erforderlicher. Das in Abbildung 3.6 dargestellte Fluoreszenzanregungsspektrum wurde durch Variation der Farbstofflaserwellenlänge im Bereich von 332,5 - 370 nm (PTP und DMQ) mit einer konstanten Verzögerung  $\Delta t_{\text{Delay}} = 100 \mu\text{s}$  auf den Photolyselaserpuls gemessen. Die Anregung erfolgt vom elektronischen Grundzustand  $\tilde{X}^2A''$  in den angeregten Zustand  $\tilde{A}^2A''$  [Foster et al., 1986]. Das erhaltene Spektrum wurde bezüglich der Variation der Farbstofflaserpulsenergie normiert und stimmt hervorragend mit dem von Balla et al. [1985] und Mund et al. [1998] gemessenen überein und zeigt eine wesentlich deutlichere Strukturierung als bei Karthäuser [1990], bei dessen Messungen die Fluoreszenz des Nitrits nicht vollständig eliminiert werden konnte.



**Abbildung 3.6:** Fluoreszenzanregungsspektrum des iso-Propoxy Radikals aus der Photolyse von iso-Propylnitrit bei  $\lambda = 351 \text{ nm}$ .  $[\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{ONO}] = 4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ,  $[\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{O}(\tilde{X})]_i \approx 1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\Delta t_{\text{Delay}} = 100 \mu\text{s}$ , Farbstofflaser-Stepweite =  $2,88 \cdot 10^{-2} \text{ nm}$ , Photolysefrequenz = 8 Hz, Mittelung über 25 Pulse,  $\Delta t_{\text{Gate}} = 100 \text{ ns}$ , Width = 1,5  $\mu\text{s}$ , T = 295 K, p = 10 Torr (He), Kantenfilter GG 385/3

Das Spektrum wird durch die Progression der CO-Streckschwingung im elektronisch angeregten Zustand des Alkoxy-Radikals dominiert, was auf eine deutliche Änderung der C-O-Bindungslänge beim Übergang in das angeregte Niveau hinweist.

Unterhalb von  $27169 \text{ cm}^{-1}$  konnte keine weitere Bande gefunden werden und diese Wellenzahl wurde daher als Bandenursprung  $T_{00}$  identifiziert. Dieses Ergebnis zeigt eine hervorragende Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen. So gibt *Foster et al.* [1986] für den Bandenursprung einen Wert von  $T_{00} \approx 27167 \text{ cm}^{-1}$ , *Mund et al.* [1998] einen Wert von  $T_{00} = 27167 \text{ cm}^{-1}$  an, und in einer Molekularstrahlarbeit von *Carter et al.* [2000] wurde ein Wert von  $T_{00} = 27171 \text{ cm}^{-1}$  erhalten.

Eine zweite intensitätsschwächere Progression, dessen Ursprung  $293 \text{ cm}^{-1}$  im Vergleich zu ersten Progression zu höheren Wellenzahlen verschoben ist, zeigt den gleichen Abstand zwischen zwei Banden wie die erste Progression, was ebenfalls auf die Anregung der CO-Streckschwingung hinweist. Allerdings können aufgrund der großen Intensität der zweiten Progression die Banden nicht etwaigen Übergängen ausgehend vom ersten angeregten Zustand der CO-Streckschwingung (sogenannte „heiße“ Banden) zugeordnet werden, da der erste angeregte Vibrationszustand im elektronischen Grundzustand der Alkoxy-Radikale thermisch kaum besetzt ist. Zwar könnte die dafür erforderliche Überschussenergie noch aus der Photolyse vorhanden sein, da aber die relativen Intensitätsverhältnisse der beiden Progressionen keine signifikante Abhängigkeit von der Verzögerungszeit zwischen Photolyse- und Anregungslaserpuls (und somit Zeit für die Schwingungsrelaxation) zeigt, muß dieser Erklärungsansatz auch verworfen werden. Eine mögliche Erklärung liegt in einer eventuellen Anregung einer zweiten unbekanntes Normalschwingung geringerer Wellenzahl. Der konstante Abstand der beiden Progressionen von  $\Delta\tilde{\nu} = (287 \pm 10) \text{ cm}^{-1}$  könnte von der zusätzlichen Anregung einer Biege-, Torsions- oder Pendelschwingung im elektronisch angeregten Zustand des Radikals herrühren, wie sie oft bei niedrigen Wellenzahlen gefunden werden kann.

Die beiden Progressionen können somit folgenden Übergängen zugeordnet werden:

$$\text{Progression I: } (v''_{\text{CO}} = 0; v''_{\text{Unbek.}} = 0) \rightarrow (v'_{\text{CO}} = n; v'_{\text{Unbek.}} = 0)$$

$$\text{Progression II: } (v''_{\text{CO}} = 0; v''_{\text{Unbek.}} = 0) \rightarrow (v'_{\text{CO}} = n; v'_{\text{Unbek.}} = 1)$$

Die Tabelle 3.3 ordnet die Banden den Übergängen in den beiden Progressionen zu und faßt die Differenzen der Übergangswellenzahlen zusammen.

**Tabelle 3.3:** Zuordnung der Banden im Fluoreszenzanregungsspektrum von iso-Propoxy zu den Übergängen der CO-Streckschwingung. ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}}'' = 0$ ,  $\tilde{\nu}_{\text{unbek.}}'' = 0$ )

$\tilde{\nu}_{\text{CO}}'$	0	1	2	3	4	5
$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ $\tilde{\nu}_{\text{unbek.}}' = 0$	27169	27737	28296	28853	29409	29957
$\Delta\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	568	559	557	556	548	
$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ $\tilde{\nu}_{\text{unbek.}}' = 1$	27462	28021	28591	29148	29700	
$\Delta\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	560	569	557	552		

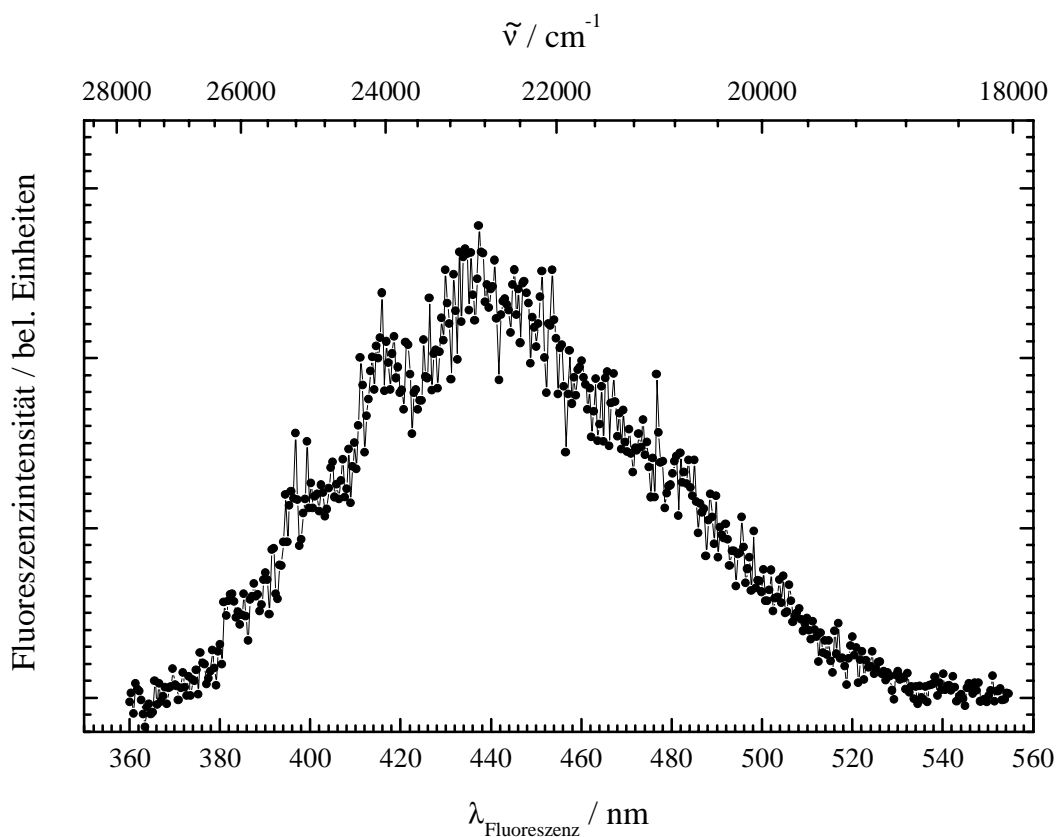
Als Mittelwert für die Schwingungswellenzahl der CO-Streckschwingung im elektronisch angeregten Zustand ergibt sich aus beiden Progressionen im Fluoreszenzanregungsspektrum des iso-Propoxy-Radikals:

$$\tilde{\nu}_{\text{CO}}' = (558 \pm 10) \text{ cm}^{-1}$$

Dieses Ergebnis stimmt hervorragend mit den zuvor bestimmten Werten von *Balla et al.* [1985] ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}}' = 560 \text{ cm}^{-1}$ ), *Mund et al.* [1998] ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}}' = 560 \text{ cm}^{-1}$ ), *Foster et al.* [1986] ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}}' = 560 \text{ cm}^{-1}$ ) und *Carter et al.* [2000] ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}}' = 574,4 \text{ cm}^{-1}$ ) überein.

Nach Anregung in einzelne Schwingungszustände des  $\tilde{A}$ -Zustand kann die Energie durch Übergänge in die einzelnen Schwingungszustände des elektronischen Grundzustandes als Strahlung wieder abgegeben werden. Aus den sich daraus ergebenden Fluoreszenzspektren lassen sich daher Informationen über die Energieniveaus des  $\tilde{X}$ -Zustandes gewinnen. Aus diesem Grunde wurde der Versuch unternommen, ein Fluoreszenzspektrum nach Anregung in der (0,4)-Bande ( $\lambda = 340,1 \text{ nm}$ ) aufzuzeichnen. Diese Wellenlänge bietet sich insoweit an, da zum einen die Fluoreszenz des iso-Propylnitrits im Vergleich zu der des Radikals sehr klein ist und zum anderen das Effizienzmaximum des verwendeten Laserfarbstoffes (PTP) nahe an dieser

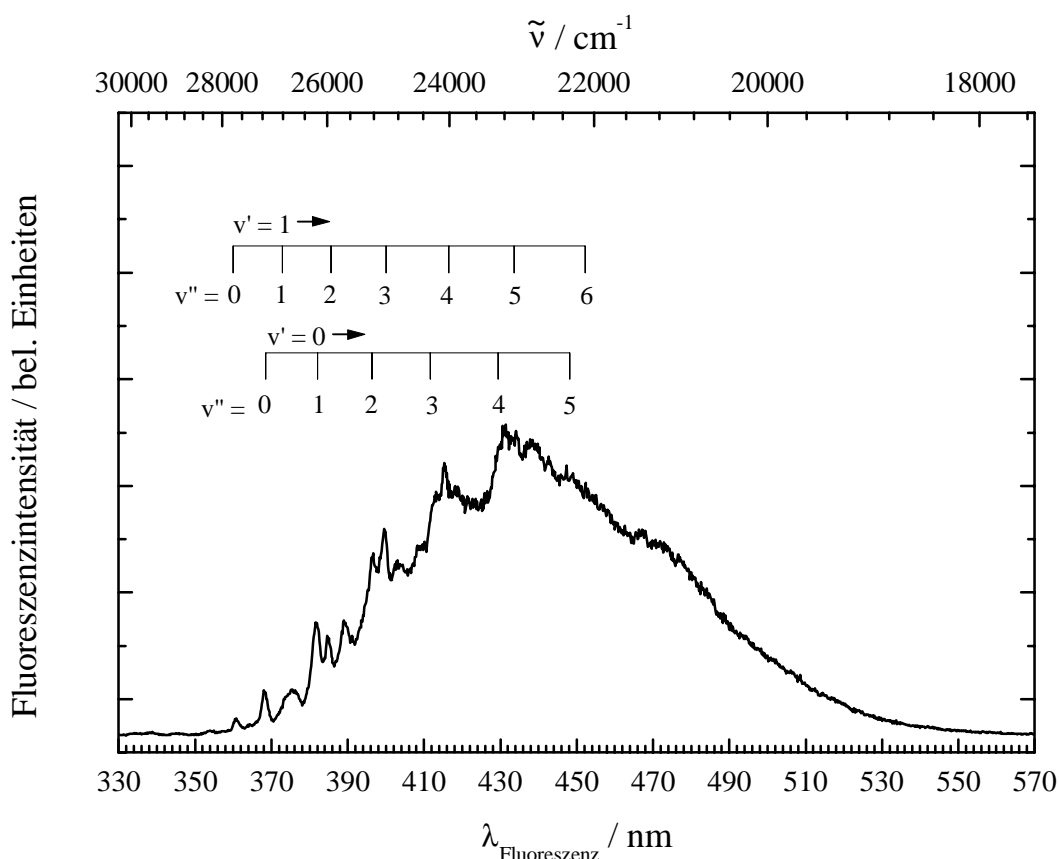
Anregungswellenlänge liegt. Das erhaltene Fluoreszenzspektrum ist in Abbildung 3.7 dargestellt.



**Abbildung 3.7:** Fluoreszenzspektrum des iso-Propoxy Radikals nach Anregung in der (0,4)-Bande bei 340,1 nm. Photolyse von iso-Propylnitrit bei  $\lambda = 351$  nm. [*iso*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{ONO}$ ] =  $4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , [*iso*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}(\tilde{\text{X}})$ ]<sub>i</sub>  $\approx 9,6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\Delta t_{\text{Delay}} = 5 \mu\text{s}$ , Mittelung über 50 Pulse,  $\Delta t_{\text{Gate}} = 30 \text{ ns}$ , Width = 300 ns, Auflösung  $\approx 3 \text{ nm}$ , Monochromatorvorschub : 2 nm / min, T = 295 K, p = 60 Torr (He).

Das erhaltene Fluoreszenzspektrum zeigt zwar bezüglich der Wellenlängelage und des Verlaufes der Fluoreszenzeinhüllenden gute Übereinstimmung mit dem von *Mund et al.* [1998] gemessenen. Insgesamt ist das Spektrum aber unstrukturierter als das zuvor zitierte Literaturspektrum. Aus diesem Grunde wurde auch keine Zuordnung der Banden zu Übergängen der CO-Streckschwingung durchgeführt. Trotz zahlreicher Versuche, die Versuchsbedingungen bei der Aufnahme des Fluoreszenzspektrums zu optimieren, ist es nicht gelungen, das Signal zu Rausch-Verhältnis so zu steigern, daß eine eindeutige Bandenzuordnung durchgeführt werden konnte.

Um dennoch ein Fluoreszenzspektrum des iso-Propoxy-Radikals zu erhalten, wurde iso-Propylnitrit bei 193 nm photolysiert. Diese Methode hat sich in der Vergangenheit hervorragend zur Erzeugung elektronisch angeregter, vorwiegend kleiner Alkoxy-Radikale wie Methoxy [Ebata *et al.*, 1982], Ethoxy [Ebata *et al.*, 1982] und Propoxy [Bai *et al.*, 1988; Bai *et al.*, 1989], bewährt. Abbildung 3.8 zeigt das gemessene Fluoreszenzspektrum.



**Abbildung 3.8:** Fluoreszenzspektrum des angeregten iso-Propoxy Radikals aus der Photolyse von iso-Propylnitrit bei  $\lambda = 193 \text{ nm}$ .  $[\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{ONO}] = 2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , Photolysefrequenz = 8 Hz, Mittelung über 40 Pulse,  $\Delta t_{\text{Gate}} = 50 \text{ ns}$ , Width = 1  $\mu\text{s}$ , Auflösung  $\approx 1 \text{ nm}$ , Monochromatorvorschub : 2 nm / min, T = 295 K, p = 20 Torr ( $\text{N}_2$ ).

Die Banden im Fluoreszenzspektrum wurden entsprechend Bai *et al.* [1988] den CO-Streckschwingungsübergänge ausgehend von den Niveaus  $v' = 0,1$  im elektronisch angeregten Zustand des iso-Propoxy-Radikals zugeordnet. Tabelle 3.4 zeigt die Zuordnung der Banden.

**Tabelle 3.4:** Zuordnung der Banden im Fluoreszenzspektrum von iso-Propoxy zu den Übergängen der CO-Streckschwingung.

	$v''_{\text{CO}} =$	0	1	2	3	4	5	6
$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$v'_{\text{CO}} = 0$	27163	26203	25235	24220	23289	22377	—
$\Delta\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$			960	968	1015	931	912	
$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$v'_{\text{CO}} = 1$	27775	26768	25937	25000	24059	23038	22114
$\Delta\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$			1007	831	937	941	1021	924

Als Mittelwert für die Schwingungswellenzahl der CO-Streckschwingung im elektronischen Grundzustand ergibt sich aus beiden Progressionen im Fluoreszenzspektrum des iso-Propoxy-Radikals:

$$\tilde{\nu}''_{\text{CO}} = (950 \pm 50) \text{ cm}^{-1}$$

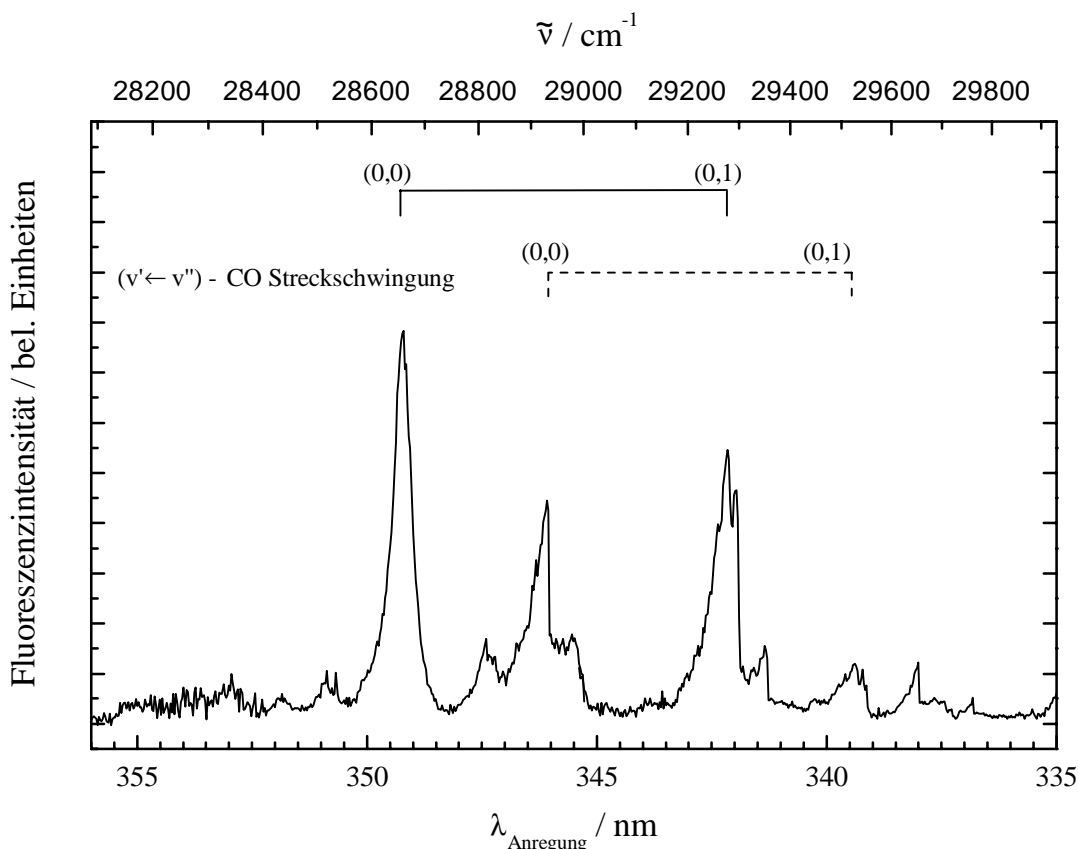
Der ermittelte Wert zeigt gute Übereinstimmung mit den von *Mund et al.* [1998] ( $\tilde{\nu}''_{\text{CO}} = 900 \text{ cm}^{-1}$ ) und *Bai et al.* [1988] ( $\tilde{\nu}''_{\text{CO}} = 960 \text{ cm}^{-1}$ ) erhaltenen Werten. Dieses Ergebnis verdeutlicht auch, daß offensichtlich die CO-Bindung im elektronisch angeregten Zustand gegenüber dem Grundzustand geschwächt ist. Der damit verbundene Unterschied in den Bindungslängen erklärt die große Intensität der CO-Progressionen in den zuvor gezeigten Spektren.

### 3.2.2 n-Propoxy

Das Fluoreszenzanregungsspektrum des n-Propoxy-Radikals wurde bisher nur von *Mund et al.* [1998] bei thermalisierten Bedingungen bei einigen mbar eines Badgases und von *Carter et al.* [2000] im gepulsten Molekularstrahl einer Überschallexpansion erhalten. Wie auch beim iso-Propoxy zeigt das n-Propylnitrit als photochemischer Vorläufer im selben Wellenlängenbereich wie das n-Propoxy-Radikal eine starke Fluoreszenz. Die Trennung der beiden Fluoreszenzen



unterschiedlichen Ursprung erfolgte nach dem zuvor beschriebenen Meßverfahren. Das in dieser Arbeit aufgenommene Fluoreszenzanregungsspektrum des n-Propoxy-Radikals ist in Abbildung 3.9 dargestellt und wurde durch Variation der Farbstofflaserwellenlänge im Bereich von 334 - 356 nm (PTP und DMQ) mit einer konstanten Verzögerung  $\Delta t_{\text{Delay}} = 100 \mu\text{s}$  auf den Photolyaselaserpuls gemessen. Das Spektrum wurde bezüglich der Variation der Farbstofflaserpulsenergie normiert.



**Abbildung 3.9:** Fluoreszenzanregungsspektrum des n-Propoxy-Radikals aus der Photolyse von n-Propylnitrit bei  $\lambda = 351 \text{ nm}$ .  $[\text{n-C}_3\text{H}_7\text{ONO}] = 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ,  $[\text{n-C}_3\text{H}_7\text{O}(\tilde{\text{X}})]_i \approx 2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\Delta t_{\text{Delay}} = 100 \mu\text{s}$ , Farbstofflaser-Stepweite =  $2,88 \cdot 10^{-2} \text{ nm}$ , Photolysefrequenz = 10 Hz, Mittelung über 25 Pulse,  $\Delta t_{\text{Gate}} = 60 \text{ ns}$ , Width =  $0,4 \mu\text{s}$ ,  $T = 295 \text{ K}$ ,  $p = 10 \text{ Torr}$  (He), Kantenfilter GG 385/3.

Das erhaltene Spektrum stimmt hervorragend mit dem von *Mund et al.* [1998] gemessenen überein. Im Bereich von 334 - 356 nm findet man nicht so stark ausgeprägte Progressionen wie

bei den iso-Propoxy-Radikalen, was darauf hinweist, daß strahlungslose Prozesse, wie zum Beispiel Prädissoziation, schon bei geringeren Anregungsenergien oberhalb des Schwingungsgrundzustandes des elektronisch angeregten Zustandes im Vergleich zum iso-Propoxy einsetzen. Da unterhalb von  $28634 \text{ cm}^{-1}$  ( $349,2 \text{ nm}$ ) keine weiteren Banden gefunden wurden, wurde diese Bande als Bandenursprung identifiziert. *Carter et al.* [2000] gibt für den Bandenursprung einen Wert von  $T_{00} = 28634 \text{ cm}^{-1}$ , *Mund et al.* [1998] einen Wert von  $T_{00} = 28637 \text{ cm}^{-1}$  an, was mit dem in dieser Arbeit bestimmten Wert faktisch identisch ist. Wie beim iso-Propoxy besitzt die zweite Progression den gleichen Bandenabstand wie die erste, was durch die zusätzliche Anregung einer zweiten niederfrequenten Normalschwingung mit  $\tilde{\nu} = (249 \pm 10) \text{ cm}^{-1}$  in das erste angeregte Vibrationsniveau erklärt werden könnte. Die Tabelle 3.5 zeigt die Zuordnung der Banden im Fluoreszenzanregungsspektrum des n-Propoxy-Radikals.

**Tabelle 3.5:** Zuordnung der Banden im Fluoreszenzanregungsspektrum von n-Propoxy zu den Übergängen der CO-Streckschwingung. ( $v''_{\text{CO}} = 0$ ,  $v''_{\text{unbek.}} = 0$ )

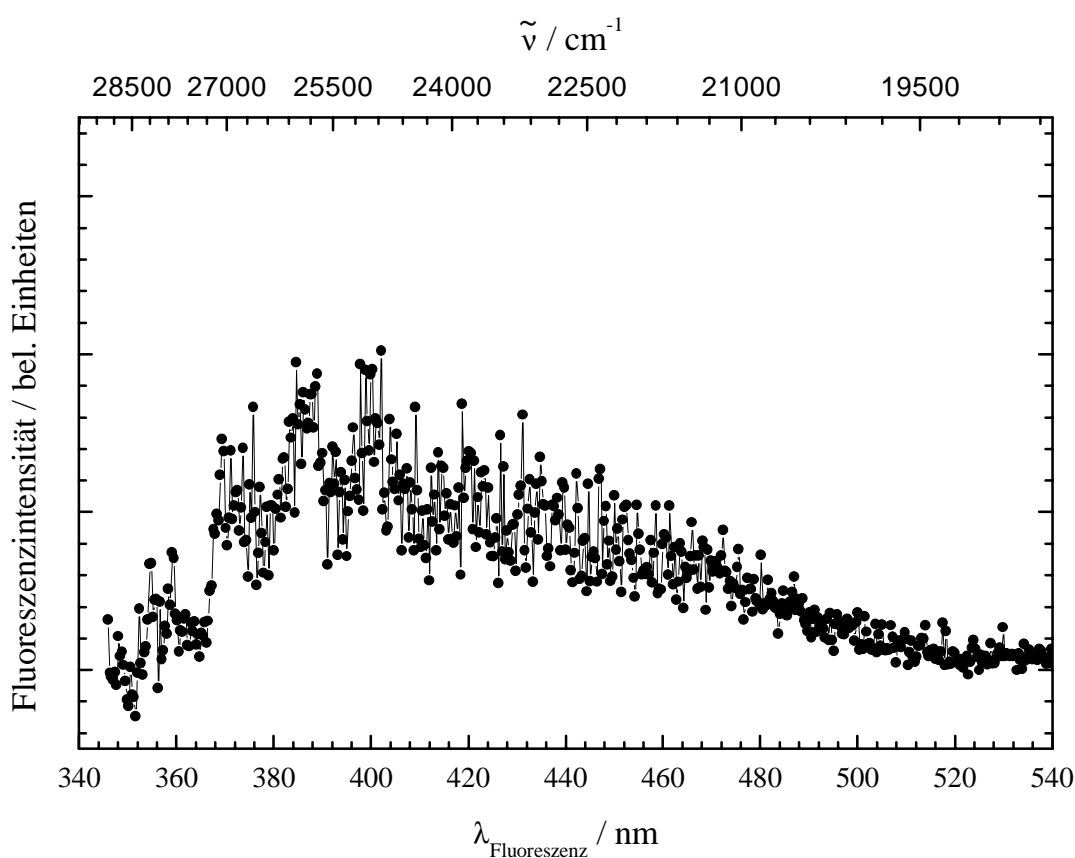
	$v'_{\text{CO}} =$	0	1
$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$v'_{\text{unbek.}} = 0$	28634	29226
$\Delta\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$			592
$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$v'_{\text{unbek.}} = 1$	28892	29465
$\Delta\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$			573

Als Mittelwert für die Schwingungswellenzahl der CO-Streckschwingung im elektronisch angeregten Zustand ergibt sich aus beiden Progressionen im Fluoreszenzanregungsspektrum des n-Propoxy-Radikals:

$$\tilde{\nu}'_{\text{CO}} = (583 \pm 10) \text{ cm}^{-1}$$

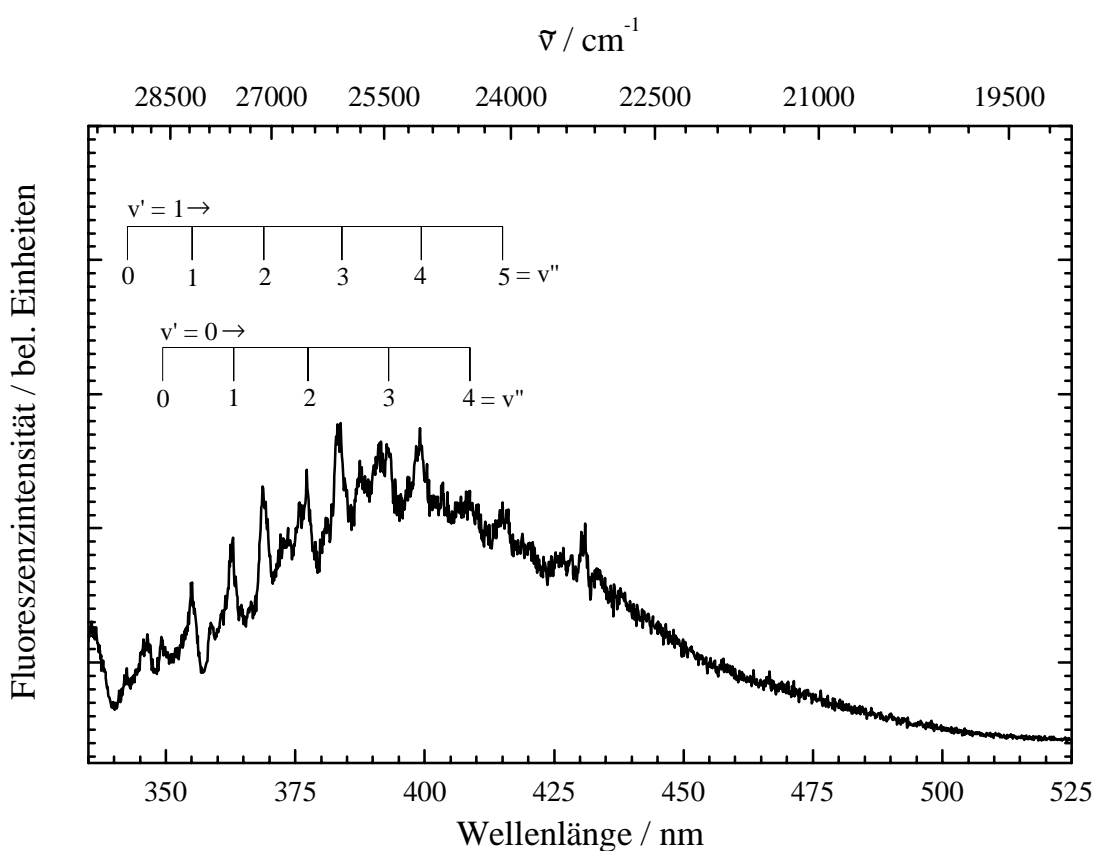
Dieses Ergebnis stimmt hervorragend mit den zuvor bestimmten Werten von *Mund et al.* [1998] ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 580 \text{ cm}^{-1}$ ) und *Carter et al.* [2000] ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 582 \text{ cm}^{-1}$ ) überein.

Es wurde, wie im Falle des iso-Propoxy-Radikals, der Versuch unternommen, ein Fluoreszenzspektrum nach Anregung in der (0,1)-Bande ( $\lambda = 342,4 \text{ nm}$ ) aufzuzeichnen. Diese Wellenlänge bietet sich insoweit an, da zum einen die Fluoreszenz des n-Propylnitrits im Vergleich zu der des Radikals sehr klein ist und zum anderen das Effizienzmaximum (343 nm) des verwendeten Laserfarbstoffes (PTP) nahe an dieser Anregungswellenlänge liegt. Das erhaltene Fluoreszenzspektrum ist in Abbildung 3.10 dargestellt.



**Abbildung 3.10:** Fluoreszenzspektrum des n-Propoxy Radikals nach Anregung in der (0,1)-Bande bei 342,4 nm. Photolyse von n-Propylnitrit bei  $\lambda = 351 \text{ nm}$ .  $[\text{n-C}_3\text{H}_7\text{ONO}] = 3,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ,  $[\text{n-C}_3\text{H}_7\text{O}(\tilde{X})]_i \approx 8,5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\Delta t_{\text{Delay}} = 5 \mu\text{s}$ , Mittelung über 100 Pulse,  $\Delta t_{\text{Gate}} = 30 \text{ ns}$ , Width = 300 ns, Auflösung  $\approx 3 \text{ nm}$ , Monochromatorvorschub : 2 nm / min, T = 295 K, p = 20 Torr (He).

Wie beim iso-Propoxy Radikal zeigt das erhaltene Fluoreszenzspektrum zwar bezüglich der Wellenlängenlage und des Verlaufes der Fluoreszenzeinhüllenden gute Übereinstimmung mit dem von *Mund et al.* [1998] gemessenen. Insgesamt ist das Spektrum aber unstrukturierter als das zuvor zitierte Literaturspektrum. Aus diesem Grunde wurde auch keine Zuordnung der Banden zu Übergängen der CO-Streckschwingung durchgeführt. Um dennoch ein auswertbares Fluoreszenzspektrum des n-Propoxy-Radikals zu erhalten, wurde n-Propylnitrit bei 193 nm photolysiert. Die Abbildung 3.11 zeigt das gemessene Fluoreszenzspektrum.



**Abbildung 3.11:** Fluoreszenzspektrum des angeregten n-Propoxy-Radikals aus der Photolyse von iso-Propylnitrit bei  $\lambda = 193 \text{ nm}$ .  $[\text{n-C}_3\text{H}_7\text{ONO}] = 6,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , Photolysefrequenz = 10 Hz, Mittelung über 40 Pulse,  $\Delta t_{\text{Gate}} = 10 \text{ ns}$ , Width = 300 ns, Auflösung  $\approx 0,75 \text{ nm}$ , Monochromatorvorschub : 2 nm / min, T = 295 K, p = 20 Torr (He), Kantenfilter WG 305.

Die Banden im Fluoreszenzspektrum wurden entsprechend *Bai et al.* [1989] den CO-Streckschwingungsübergänge ausgehend von den Niveaus  $v' = 0, 1$  im elektronisch angeregten Zustand des n-Propoxy-Radikals zugeordnet. Die Lage des im Fluoreszenzspektrum gefundenen (0,0)-Übergangs ( $T_{00} = 28626 \text{ cm}^{-1}$ ) stimmt mit der aus dem Fluoreszenzanregungsspektrum ( $T_{00} = 28634 \text{ cm}^{-1}$ ) im Rahmen der Meßgenauigkeit gut überein. Unterhalb von 340 nm lassen sich zahlreiche Emissionsbanden von elektronisch angeregten Zuständen des NO nachweisen, da die Photonenenergie des ArF-Lasers eine Resonanz mit den NO  $B^2\Pi(v' = 7) \leftarrow X^2\Pi(v'' = 0)$  und  $A^2\Sigma(v' = 3) \leftarrow X^2\Pi(v'' = 0)$  - Übergängen zeigt [*Shibuya et al.*, 1982]. Das Stickstoffmonoxid ist als Spurenverunreinigung aus dem thermischen Zerfall der Nitrite im Reaktionsgemisch immer vorhanden und somit auch nachweisbar. Da des B-Zustand des NO stark durch die A und C Zustände gestört wird, lassen sich Übergänge ausgehend von diesen Zuständen zusätzlich beobachten. Die Tabelle 3.6 zeigt die Zuordnung der Banden zu den Übergängen der CO-Streckschwingung.

**Tabelle 3.6:** Zuordnung der Banden im Fluoreszenzspektrum von n-Propoxy zu den Übergängen der CO-Streckschwingung.

	$v''_{\text{CO}} =$	0	1	2	3	4	5
$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$v'_{\text{CO}} = 0$	28626	27543	26490	25441	24470	—
$\Delta\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$			1083	1053	1049	971	—
$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$v'_{\text{CO}} = 1$	29189	28164	27108	26042	25038	24096
$\Delta\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$			1025	1056	1066	1004	942

Als Mittelwert für die Schwingungswellenzahl der CO-Streckschwingung im elektronischen Grundzustand ergibt sich aus beiden Progressionen im Fluoreszenzspektrum des n-Propoxy-Radikals:

$$\tilde{\nu}_{\text{CO}}'' = (1028 \pm 86) \text{ cm}^{-1}$$

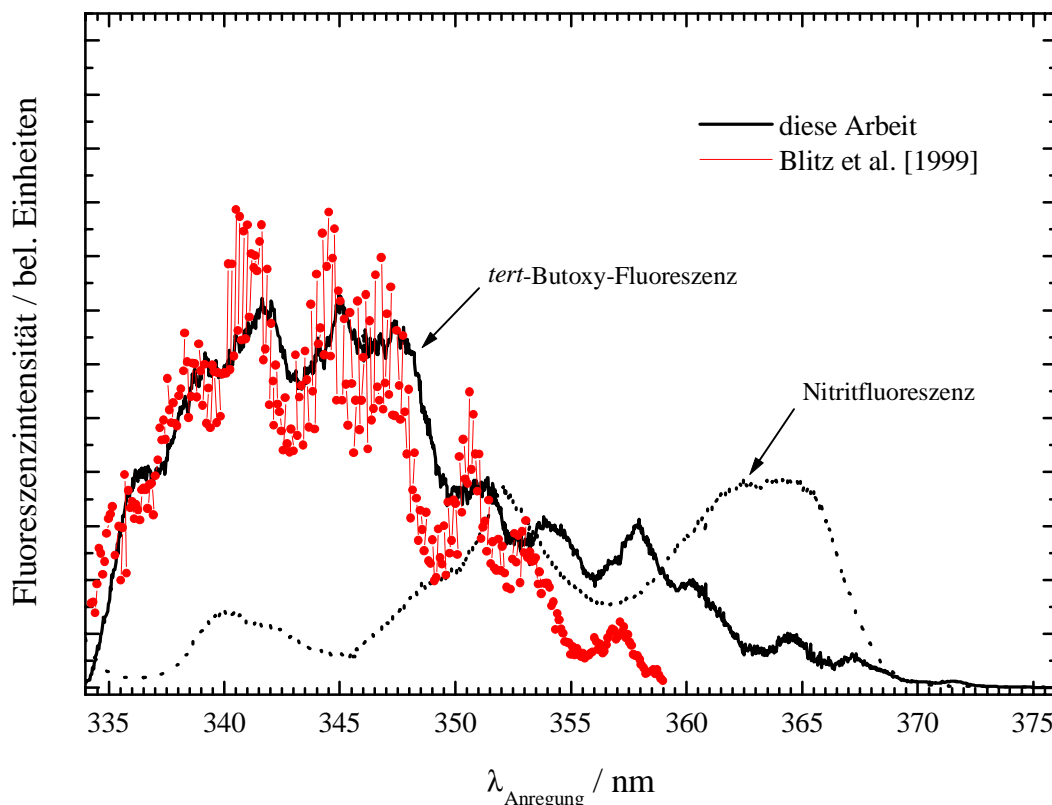
Der ermittelte Wert zeigt gute Übereinstimmung mit den von *Mund et al.* [1998] ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}}'' = 1000 \text{ cm}^{-1}$ ) und *Bai et al.* [1989] ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}}'' = 1060 \text{ cm}^{-1}$ ) erhaltenen Werten. Wie auch beim iso-Propoxy-Radikal ist die CO-Bindung im elektronisch angeregten Zustand gegenüber dem elektronischen Grundzustand des Radikals geschwächt

### 3.2.3 *tert*-Butoxy

In Analogie zu den Propoxy-Radikalen wurde zunächst versucht, mit dem auch bei den Propoxy-Radikalen zum Einsatz gekommenen Meßverfahren das Fluoreszenzanregungsspektrum des *tert*-Butoxy aus der 351 nm Photolyse des entsprechenden Nitrits zu erhalten. Dieses Verfahren hatte *Blitz et al.* [1999] bereits erfolgreich benutzt, um direkte kinetische Studien an diesem Radikal durchzuführen. Spektroskopische Ergebnisse standen bei dieser Arbeit nicht im Vordergrund. Es konnte zwar ein Fluoreszenzanregungsspektrum in der zuvor zitierten Arbeit im Bereich von 335 - 360 nm detektiert werden. Dieses von *Blitz et al.* [1999] publizierte Spektrum war aber stark verrauscht und eine eindeutige Bandenzuordnung konnte vom Autor nicht durchgeführt werden. Offensichtlich waren aber zwei Schwingungsprogressionen mit einem jeweiligen Bandenabstand von  $(500 \pm 20) \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, die in Analogie zu den kleineren Alkoxy-Radikalen der CO-Streckschwingung im angeregten Zustand des Radikals zugeordnet wurden. Ein Bandenursprung konnte nicht eindeutig identifiziert werden. Die Lebensdauer der beobachteten Fluoreszenz sprach mit ca. 500 ns unter den gewählten Meßbedingungen (*Blitz et al.*, 1999) aber für die eines Alkoxy-Radikals.

Das in dieser Arbeit aufgenommene Fluoreszenzanregungsspektrum des *tert*-Butoxy-Radikals ist im Vergleich zum dem von *Blitz et al.* [1999] publizierten in Abbildung 3.12 dargestellt und wurde durch Variation der Farbstofflaserwellenlänge im Bereich von 334 - 377 nm (PTP und DMQ) mit einer konstanten Verzögerung  $\Delta t_{\text{Delay}} = 20 \mu\text{s}$  auf den Photolyselaserpuls gemessen. Das Spektrum wurde bezüglich der Variation der Farbstofflaserpulsenergie normiert. Wie in Abbildung 3.12 zu sehen ist, stimmen die Lagen der Vibrationsbanden gut in beiden Spektren überein. Das in dieser Arbeit gemessene Spektrum ist aber weitaus weniger verrauscht und zeigt, daß eine Anregung des *tert*-Butoxy-Radikals oberhalb des von *Blitz et al.* [1999] gepumpten Bereichs möglich ist. Das gemessene Fluoreszenzanregungsspektrum zeigt 12 deutlich ausgeprägte Schwingungsbanden in zwei Progressionen. In Analogie zu den kleineren Alkoxy-Radikalen läßt sich eine Progression der CO-Streckschwingung im elektronisch angeregten

Zustand zuordnen, wobei die andere sich durch eine zusätzliche Anregung einer niederfrequenten Normalschwingung im elektronisch angeregten Zustand des Radikals ergibt.

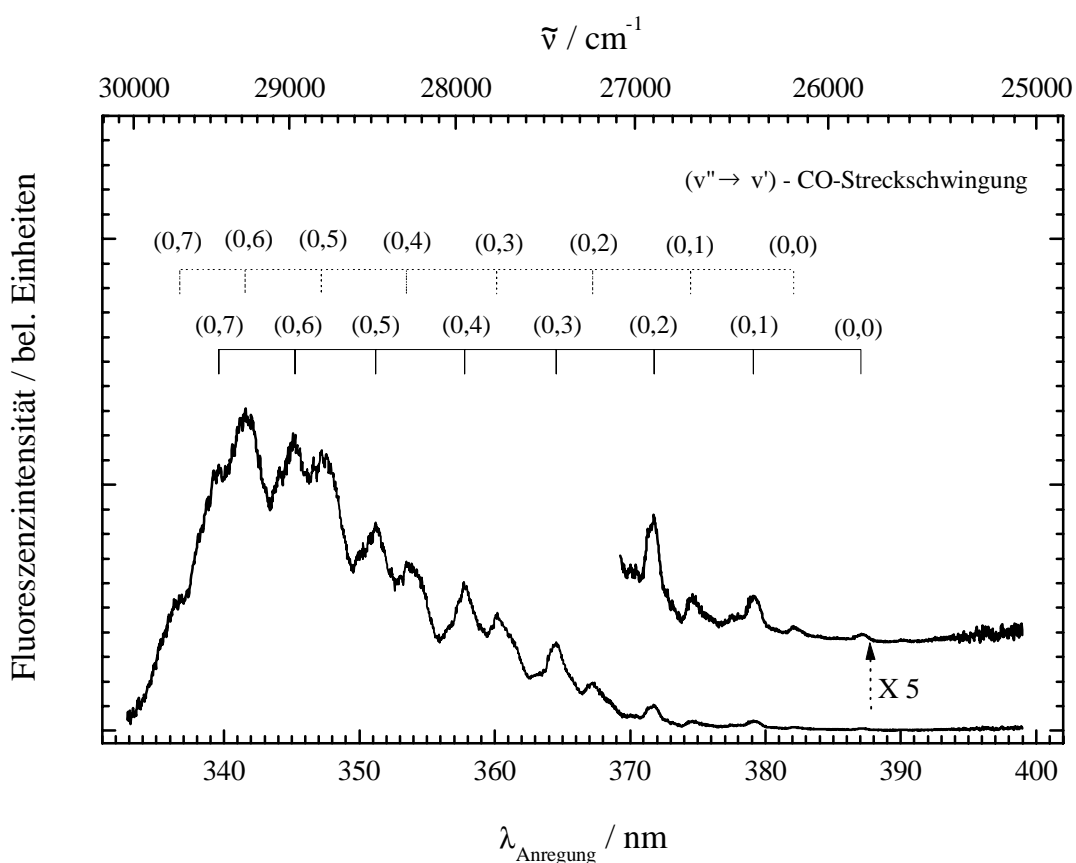


**Abbildung 3.12:** Fluoreszenzanregungsspektrum des *tert*-Butoxy-Radikals aus der Photolyse von *tert*-Butylnitrit bei  $\lambda = 351$  nm im Vergleich mit dem von *Blitz et al.* [1999] publizierten Spektrum.  $[tert\text{-C}_4\text{H}_9\text{ONO}] = 2,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ,  $[tert\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}(\tilde{X})_i] \approx 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\Delta t_{\text{Delay}} = 20 \mu\text{s}$ , Farbstofflaser-Stepweite =  $2,88 \cdot 10^{-2} \text{ nm}$ , Photolysefrequenz = 10 Hz, Mittelung über 40 Pulse,  $\Delta t_{\text{Gate}} = 85 \text{ ns}$ , Width = 360 ns,  $T = 295 \text{ K}$ ,  $p = 15 \text{ Torr (He)}$ , Kantenfilter GG 395/3.

Für den mittleren Abstand zwischen zwei Vibrationsbanden innerhalb einer Progression ergibt sich aus dem gemessenen Fluoreszenzanregungsspektrum ein Wert von  $(504 \pm 10) \text{ cm}^{-1}$ .

Nahezu zeitgleich mit den Messungen in unserer Arbeitsgruppe publizierte *Wang et al.* [1999] ein Fluoreszenzanregungsspektrum des *tert*-Butoxy-Radikals, ebenfalls erhalten aus der 351 nm Photolyse von *tert*-Butylnitrit, welches auch Vibrationsbanden oberhalb von 375 nm zeigte. *Wang et al.* [1999] identifizierten den Bandenursprung ((0,0)-Übergang) bei  $T_{00} = 25866 \text{ cm}^{-1}$

und gaben für die Schwingungswellenzahl der CO-Streckschwingung im elektronisch angeregten Zustand einen Wert von  $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = (521 \pm 10) \text{ cm}^{-1}$  an. Die Zuordnung des (0,0)-Überganges durch Wang *et al.* [1999] erschien aber aufgrund des schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses in diesem Bereich des publizierten Spektrums äußerst zweifelhaft und bedurfte einer Verifikation. Zudem zeigt *tert*-Butylnitrit als photochemische Vorläufersubstanz auch eine starke Fluoreszenz in diesem Wellenlängenbereich, was die Zuordnung des Bandenursprungs als auch den Nachweis des *tert*-Butoxy-Radikals insgesamt per LIF erschwert. Aus diesem Grunde wurde in dieser Arbeit erstmals Di-*tert*-Butylperoxid als photochemischer Vorläufer der *tert*-Butoxy-Radikale verwendet und zur Generierung der Alkoxy-Radikale bei 248 nm photolysiert.



**Abbildung 3.13:** Fluoreszenzanregungsspektrum des *tert*-Butoxy-Radikals aus der Photolyse von Di-*tert*-Butylperoxid bei  $\lambda = 248 \text{ nm}$ .  $[\textit{tert}\text{-}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2] = 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ,  $[\textit{tert}\text{-}\text{C}_4\text{H}_9\text{O}(\tilde{\text{X}})]_i \approx 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\Delta t_{\text{Delay}} = 50 \mu\text{s}$ , Farbstofflaser-Stepweite =  $2,88 \cdot 10^{-2} \text{ nm}$ , Photolysefrequenz = 5 Hz, Mittelung über 40 Pulse,  $\Delta t_{\text{Gate}} = 80 \text{ ns}$ , Width = 880 ns, T = 295 K, p = 40 Torr (He), Kantenfilter GG 395/3.



Di-*tert*-Butylperoxid wurde als Radikalquelle verwendet, da aufgrund des gemessenen Absorptionsspektrum dieser Substanz keine störende Untergrundfluoreszenz (siehe Abbildung 3.5) zu erwarten ist. Desweiteren würde eine Bestätigung des bei der Verwendung des Nitrits als Vorläufersubstanz erhaltenen Fluoreszenzanregungsspektrums durch eine weitere Vorläufersubstanz die beobachtete Fluoreszenz eindeutig dem *tert*-Butoxy-Radikal zuordnen.

Das aus der 248 nm Photolyse von Di-*tert*-Butylperoxid erhaltene Fluoreszenzanregungsspektrum des *tert*-Butoxy-Radikals ist in Abbildung 3.13 dargestellt und wurde durch Variation der Farbstofflaserwellenlänge im Bereich von 334 - 399 nm (PTP, DMQ und BiBuQ) mit einer konstanten Verzögerung  $\Delta t_{\text{Delay}} = 50 \mu\text{s}$  auf den Photolyaselaserpuls gemessen. Das Spektrum wurde bezüglich der Variation der Farbstofflaserpulsenergie normiert.

Tatsächlich stimmt das erhaltene, wesentlich rauschärmere Fluoreszenzanregungsspektrum gut mit den in Abbildung 3.12 dargestellten Spektren als auch mit dem vom Wang *et al.* [1999] publizierten überein. Die Tabelle 3.7 zeigt die Zuordnung der Banden im Fluoreszenzanregungsspektrum des *tert*-Butoxy-Radikals.

**Tabelle 3.7:** Zuordnung der Banden im Fluoreszenzanregungsspektrum von *tert*-Butoxy zu den Übergängen der CO-Streckschwingung. ( $v''_{\text{CO}} = 0, v''_{\text{unbek.}} = 0$ )

	$v'_{\text{CO}} =$	0	1	2	3	4	5	6	7
$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$v'_{\text{unbek.}} = 0$	25836	26377	26899	27433	27950	28473	28963	29443
$\Delta\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$			541	522	534	517	523	490	480
$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$v'_{\text{unbek.}} = 1$	26174	26703	27231	27768	28291	28802	29276	29697
$\Delta\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$			529	528	537	523	511	474	421

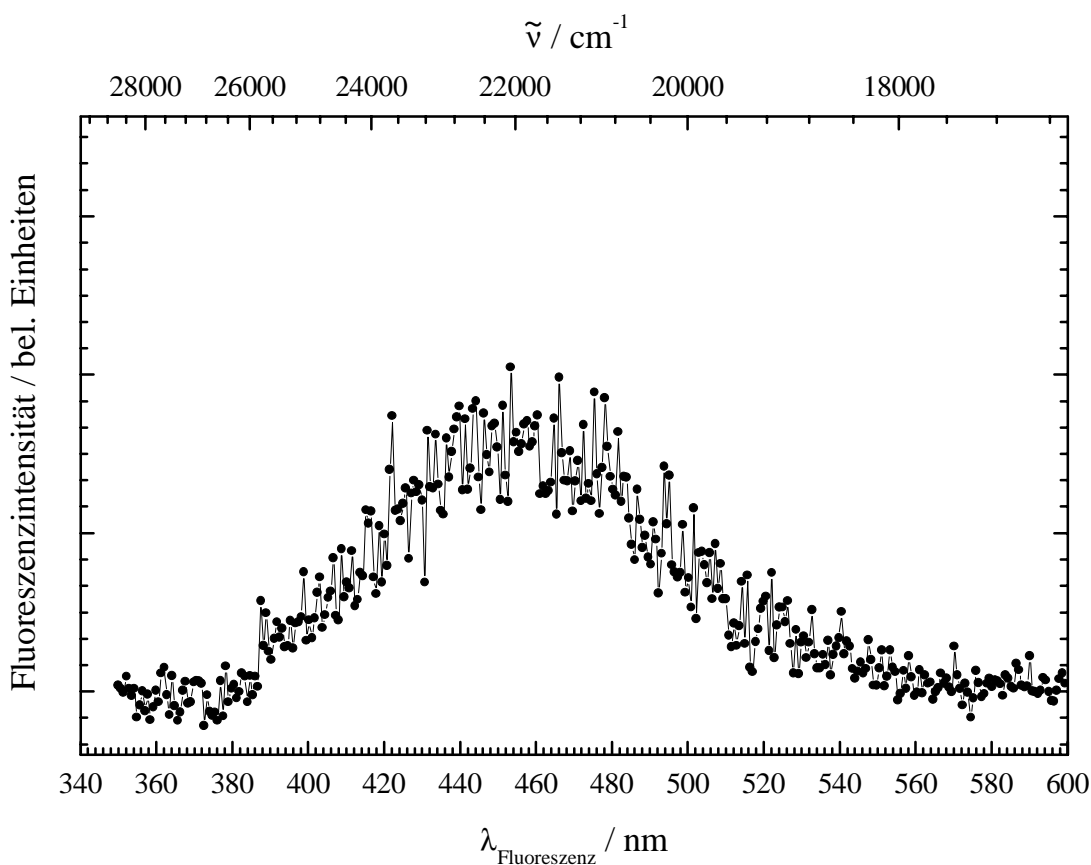
Unterhalb von  $25836 \text{ cm}^{-1}$  konnte keine weitere Bande gefunden werden. Aus diesem Grunde wurde diese Bande als (0,0)-Bande und somit als Bandenursprung  $T_{00}$  identifiziert. Die erste Progression, die der CO-Streckschwingung im elektronisch angeregten Zustand zugeordnet werden kann, weist zwischen den einzelnen Vibrationsbanden einen mittleren Abstand von  $(515 \pm 10) \text{ cm}^{-1}$  auf. Der Ursprung der zweiten Progression ist um ca.  $338 \text{ cm}^{-1}$  zu höheren Wellenzahlen verschoben. Der mittlere Abstand zwischen zwei Vibrationsbanden in dieser

Progression beträgt  $(503 \pm 10) \text{ cm}^{-1}$ . Wie schon bei den kleineren Alkoxy-Radikalen, scheint diese zweite Progression durch die Anregung der CO-Streckschwingung im elektronisch angeregten Zustand kombiniert mit einem Quant einer unbekanntes niederfrequenten Normal-schwingung zu entstehen.

Die aus dem in Abbildung 3.12 dargestellten Spektrum ermittelten spektroskopischen Konstanten ( $T_{00} = 25836 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}'_{\text{CO}} = (515 \pm 10) \text{ cm}^{-1}$ ) stimmen hervorragend mit den Ergebnissen von Wang *et al.* [1999] ( $T_{00} = 25866 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}'_{\text{CO}} = (521 \pm 10) \text{ cm}^{-1}$ ) überein und werden zusätzlich noch durch die kürzlich publizierte Arbeit von Carter *et al.* [2000], die ein Fluoreszenzanregungsspektrum des *tert*-Butoxy im gepulsten Molekularstrahl einer Überschall-expansion erhielten, bestätigt. Carter *et al.* [2000] geben für den Bandenursprung einen Wert von  $T_{00} = 25861 \text{ cm}^{-1}$  und für die CO-Schwingungswellenzahl einen Wert von  $\tilde{\nu}'_{\text{CO}} = 545 \text{ cm}^{-1}$  mit  $\tilde{\nu}'_{\text{CO}} \times \nu_{\text{CO}} = 3,1 \text{ cm}^{-1}$  an. Im Gegensatz zu dem in dieser Arbeit erhaltenen Fluoreszenzanregungsspektrum zeigt das von Carter *et al.* [2000] erhaltene Molekularstrahlspektrum keine zweite Schwingungsprogression. Diese Autoren erklären das Fehlen der zweiten Schwingungsprogression dadurch, daß diese Progression auf einer heißen vibronischen Bande aufbaut und somit im Molekularstrahlspektrum aufgrund fehlender Besetzung im elektronischen Grundzustand nicht zu beobachten ist. Diesem Argument steht aber die Beobachtung in dieser Arbeit gegenüber, daß das Intensitätsverhältnis der beiden Progressionen keine signifikante Abhängigkeit von der Verzögerungszeit zwischen Photolyse- und Anregungslaserpuls (und somit Zeit für die Schwingungsrelaxation) zeigt. Desweiteren ist das gleiche kinetische Verhalten unabhängig von der angeregten Bande zu beobachten. Aus diesem Grunde muß der Erklärungsansatz von Carter *et al.* [2000] in Frage gestellt werden.

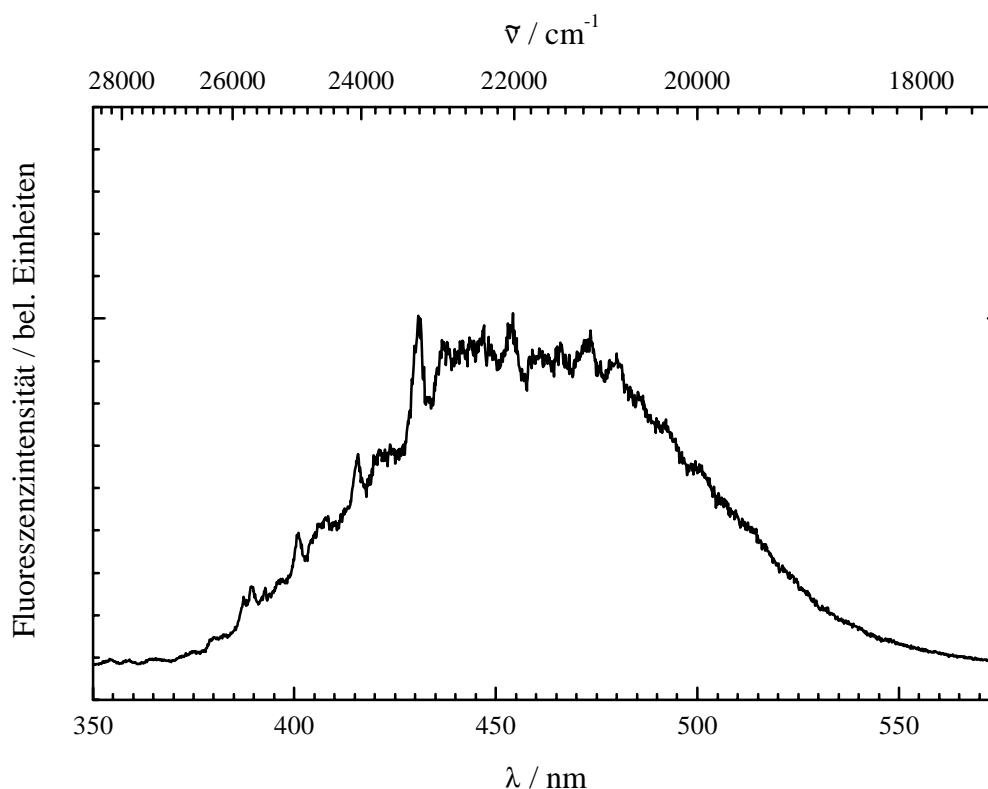
Es wurde der Versuch unternommen, ein Fluoreszenzspektrum ( $\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$ ) des *tert*-Butoxy-Radikals nach Anregung in der (0,6)-Bande in der zweiten Schwingungsprogression bei  $\lambda = 341,576 \text{ nm}$  aufzuzeichnen. Diese Wellenlänge bietet sich insoweit an, da zum einen die Fluoreszenz des *tert*-Butylnitrits sehr klein ist und zum anderen das Effizienzmaximum (343 nm) des verwendeten Laserfarbstoffes nahe dieser Anregungswellenlänge liegt. Das erhaltene Fluoreszenzspektrum ist in Abbildung 3.14 dargestellt. Es weist ein sehr ungünstiges Signal-zu-Rausch-Verhältnis auf, das auch durch Variation der Aufnahmeparameter nicht weiter verbessert werden konnte. Auch ein Wechsel des photochemischen Vorläufers (Di-*tert*-Butylperoxid) ergab keine wesentliche Verbesserung. Eine Zuordnung der Banden zu Übergängen der CO-Streckschwingung konnte daher nicht durchgeführt werden. Das Spektrum zeigt jedoch eine

diffuse Fluoreszenzbande im Bereich von 380 - 570 nm, welcher typisch für den Fluoreszenzbereich der kleineren Alkoxy-Radikale ist.



**Abbildung 3.14:** Fluoreszenzspektrum des *tert*-Butoxy-Radikals nach Anregung in der (0,6)-Bande der zweiten Progression bei 341,576 nm. Photolyse von *tert*-Butylnitrit bei  $\lambda = 351 \text{ nm}$ .  $[\textit{tert}\text{-C}_4\text{H}_9\text{ONO}] = 3,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ,  $[\textit{tert}\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}(\tilde{X})]_i \approx 4,2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\Delta t_{\text{Delay}} = 10 \mu\text{s}$ , Mittelung über 100 Pulse,  $\Delta t_{\text{Gate}} = 60 \text{ ns}$ , Width = 300 ns, Auflösung  $\approx 3 \text{ nm}$ , Monochromatorvorschub : 2 nm / min, T = 295 K, p = 15 Torr (He).

Wie auch im Falle des *n*- und *iso*-Propoxy-Radikals wurde die 193 nm Photolys von *tert*-Butylnitrit als Alternative gewählt, um dennoch ein auswertbares Fluoreszenzspektrum zu erhalten. Die Abbildung 3.15 zeigt die gemessene Fluoreszenzemission als Funktion der Detektionswellenlänge.



**Abbildung 3.15:** Fluoreszenzspektrum des angeregten *tert*-Butoxy-Radikals aus der Photolyse von *tert*-Butylnitrit bei  $\lambda = 193 \text{ nm}$ .  $[\textit{tert}\text{-C}_4\text{H}_9\text{ONO}] = 2,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , Photolysefrequenz = 8 Hz, Mittelung über 40 Pulse,  $\Delta t_{\text{Gate}} = 60 \text{ ns}$ , Width = 100 ns, Auflösung  $\approx 1 \text{ nm}$ , Monochromatorvorschub : 2 nm / min, T = 295 K, p = 20 Torr ( $\text{N}_2$ ), Kantenfilter WG 305.

Das erhaltene Spektrum zeigt im Wellenlängenbereich von 375 nm bis 575 nm diffuse Banden und stimmt vom Intensitätsverlauf recht gut mit dem aus der Anregung aus dem elektronischen Grundzustand des *tert*-Butoxy-Radikals erhaltenen Fluoreszenzspektrum in Abbildung 3.14 überein, wenn auch mit besserem Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Dieses Ergebnis spricht dafür, daß in beiden Fällen tatsächlich die Fluoreszenz des angeregten *tert*-Butoxy-Radikals beobachtet wurde. Die dargestellten Spektren weisen auch eine akzeptable Übereinstimmung mit den Beobachtungen von *Bai et al.* [1989] auf, die nach der 193 nm Photolyse von *tert*-Butylnitrit über eine Fluoreszenzemission mit diffusen Banden, welche auf einem Kontinuum aufgesetzt sind, berichteten. Die Bildung von elektronisch angeregtem *tert*-Butoxy bei der 193 nm Photolyse von *tert*-Butylnitrit wurde kürzlich auch von *Finke et al.* [1999] bestätigt, die sich in ihrer

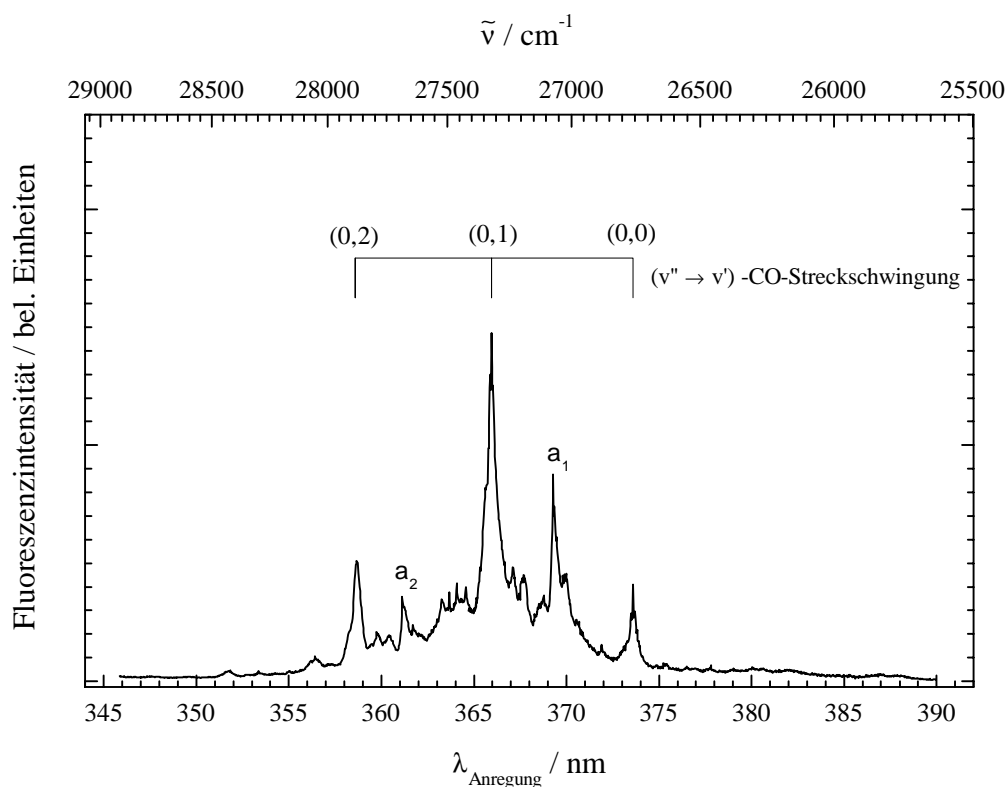
Arbeit mit der Photodissoziationsdynamik des Nitrits beschäftigten und die Fluoreszenz des angeregten *tert*-Butoxy-Radikal bei ihren Experimenten als störend beschrieben.

Neben der Fluoreszenz des elektronisch angeregten *tert*-Butoxy-Radikals können unterhalb von 370 nm zahlreiche Emissionsbanden von elektronisch angeregten Zuständen des NO nachgewiesen werden, da die Photonenenergie des ArF-Lasers eine Resonanz mit den NO  $B^2\Pi(v' = 7) \leftarrow X^2\Pi(v'' = 0)$  und  $A^2\Sigma(v' = 3) \leftarrow X^2\Pi(v'' = 0)$  - Übergängen zeigt [Shibuya *et al.*, 1982]. Das Stickstoffmonoxid ist als Spurenverunreinigung aus dem thermischen Zerfall der Nitrite im Reaktionsgemisch immer vorhanden und somit auch nachweisbar. Da der B-Zustand des NO stark durch die A und C Zustände gestört wird, lassen sich Übergänge ausgehend von diesen Zuständen zusätzlich beobachten.

Da die 193 nm Photolyse der C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> Alkylnitrite eine etablierte Methode zur Generierung der entsprechenden elektronisch angeregten Alkoxy-Radikale ist und die signifikante Rotverschiebung der Fluoreszenz charakteristisch für die kleineren Alkoxy-Radikale ist, lässt sich das beobachtete Spektrum (siehe Abbildung 3.15) zumindest tendenziell den Emissionen des elektronisch angeregten *tert*-Butoxy-Radikals zuordnen, obwohl eine unzweifelhafte spektroskopische Zuordnung zu den Übergängen der CO-Streckschwingung aufgrund der relativen Strukturlosigkeit des Spektrums nicht möglich ist. Eine Bestimmung der Schwingungswellenzahl der CO-Streckschwingung im elektronischen Grundzustand ist daher nicht möglich.

### 3.2.4 2-Butoxy

Anders als beim *tert*-Butoxy stand für den Nachweis des 2-Butoxy-Radikals per LIF das entsprechende Di-Alkylperoxid als photochemischer Vorläufer nicht zur Verfügung, da zum einen die saubere Synthese dieses Alkylperoxids sehr aufwendig und zum anderen die weniger verzweigten Di-Alkylperoxide zunehmend zur spontanen Zersetzung und somit zur Explosion neigen. Daher wurde zur gepulsten Generierung des 2-Butoxy-Radikals 2-Butylnitrit bei 351 nm photolysiert. Ein Fluoreszenzanregungsspektrum des 2-Butoxy-Radikals konnte durch Variation der Farbstofflaserwellenlänge im Bereich von 346 - 390 nm mit einer konstanten Verzögerung  $\Delta t_{\text{Delay}} = 10 \mu\text{s}$  auf den Photolyselaserpuls gemessen werden. Das Spektrum wurde bezüglich der Variation der Farbstofflaserpulsenergie normiert und ist in Abbildung 3.16 dargestellt.



**Abbildung 3.16:** Fluoreszenzanregungsspektrum des 2-Butoxy-Radikals aus der Photolyse von 2-Butylnitrit bei  $\lambda = 351 \text{ nm}$ .  $[2\text{-C}_4\text{H}_9\text{ONO}] = 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ,  $[2\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}(\tilde{X})]_i \approx 8 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\Delta t_{\text{Delay}} = 10 \text{ }\mu\text{s}$ , Farbstofflaser-Stepweite =  $2,88 \cdot 10^{-2} \text{ nm}$ , Photolysefrequenz = 5 Hz, Mittelung über 25 Pulse,  $\Delta t_{\text{Gate}} = 35 \text{ ns}$ , Width = 400 ns,  $T = 295 \text{ K}$ ,  $p = 10 \text{ Torr (N}_2\text{)}$ , Kantenfilter GG 395/3 bzw. 400/3.

Zur Abdeckung des Wellenlängenbereiches wurden zwei Laserfarbstoffe verwendet (DMQ und BiBuQ). Die Spektren, die mit jedem einzelnen Laserfarbstoff erhalten wurden, zeigen im Überlappungsbereich dieselbe Struktur. Daher kann geschlossen werden, daß die beobachteten Banden kein statistisches Rauschen sondern ein reale vibronische Struktur repräsentieren. Aus diesem Grunde konnten die mit den unterschiedlichen Laserfarbstoffen erhaltenen Spektren aufeinander normiert werden. Im Gegensatz zu den anderen bisher betrachteten Alkylnitriten zeigte das 2-Butylnitrit keine nennenswerte eigene Fluoreszenz.

Das Fluoreszenzanregungsspektrum des 2-Butoxy-Radikals zeigt fünf intensive vibronische Banden. In Analogie zu den Fluoreszenzanregungsspektren der kleineren Alkoxy-Radikale kann die aus drei Banden bestehende dominante Progression mit einem mittleren Bandenab-

stand von  $\tilde{\nu}'_{\text{CO}} = (560 \pm 10) \text{ cm}^{-1}$  der CO-Streckschwingung im elektronisch angeregten Zustand mit einem (0,0)-Bandenursprung bei  $T_{00} = 26768 \text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden [Lotz und Zellner, 2001]. Alle beobachteten Banden zusammen mit den jeweiligen vibronischen Bandenabständen sind in Tabelle 3.8 aufgelistet.

**Tabelle 3.8:** Zuordnung der Banden und Bandenpositionen im Fluoreszenzanregungsspektrum von 2-Butoxy. Die Übergänge in der dominanten Progression wurden der CO-Streckschwingung im elektronisch angeregten Zustand zugeordnet. ( $\tilde{\nu}''_{\text{CO}} = 0$ )

	$\nu'_{\text{CO}} =$	0	1	2
$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$		26768	27327	27887
$\Delta\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$			559	560
<b>Bande:</b>		$a_1$	$a_2$	
$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$		27079	27693	
$\Delta\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$			614	

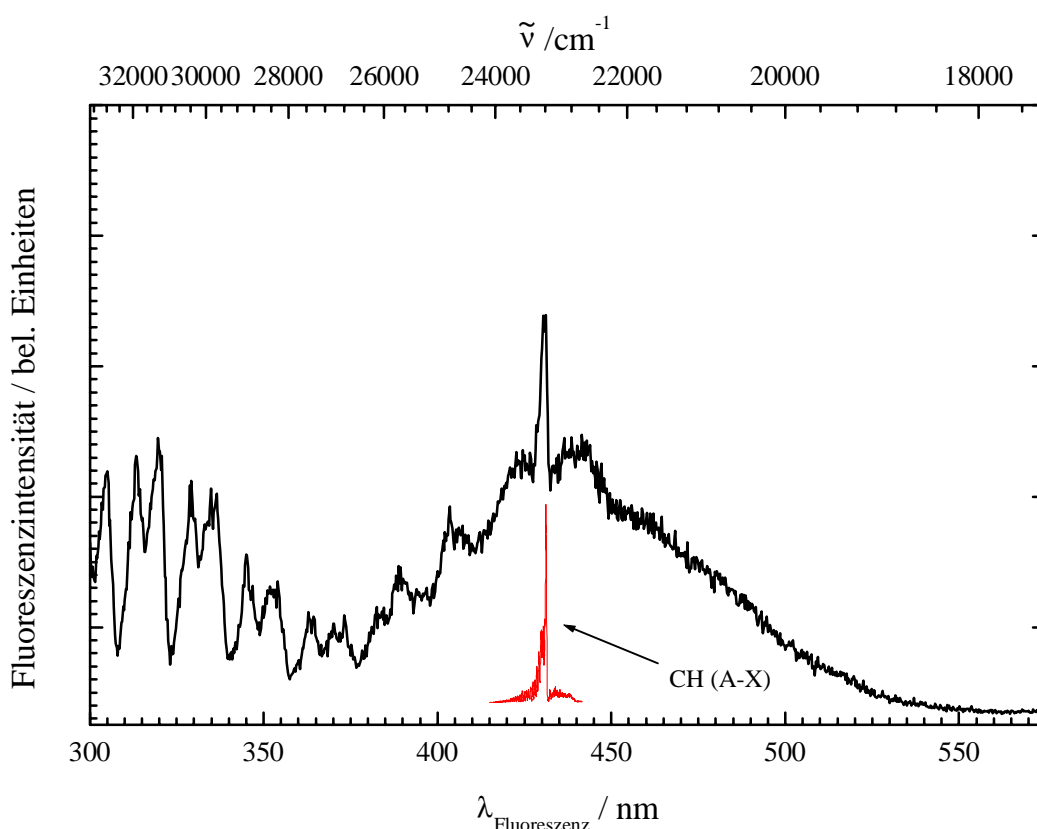
Zwei weitere intensive vibronische Banden im Fluoreszenzanregungsspektrum des 2-Butoxy-Radikals, die in Abbildung 3.15 als Bande  $a_1$  und  $a_2$  bezeichnet werden, weisen einen Bandenabstand von  $(614 \pm 10) \text{ cm}^{-1}$ , wobei die Bande  $a_1$  um  $\approx 311 \text{ cm}^{-1}$  zu höheren Wellenzahlen im Vergleich zum (0,0)-Übergang verschoben ist. Da der Abstand zwischen diesen beiden Banden weitaus größer ist als der in der CO-Streckschwingungsprogression, können diese Banden entweder von einer unbekanntem Normalschwingung herrühren oder sogenannte „heiße“ vibratorische Banden darstellen. Eine klare Zuordnung dieser Banden kann daher nicht durchgeführt werden. Ein Fortschritt bezüglich der Zuordnung dieser Banden könnte der Vergleich mit Schwingungsfrequenzen aus quantenmechanischen *ab initio*-Rechnungen bringen. Allerdings sind diese Rechnungen gerade bei elektronisch angeregten Zuständen im Vergleich zum Experiment eher qualitativer Natur und können daher meist nur ein Verständnis der geometrischen Natur der Normalschwingungen liefern.

Das 2-Butoxy ( $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ ) Spektrum wurde kürzlich auch von Wang *et al.* [1999] und Carter *et al.* [2000], welche beide das 2-Butoxy-Radikal aus der 351 bzw. 355 nm Photolyse von 2-

Butylnitrit generierten, beobachtet. *Carter et al.* [2000] erhielt das 2-Butoxy-Spektrum im gepulsten Molekularstrahl einer Überschallexpansion und somit unter Ausnutzung des vibratorisch und rotatorischen „Kühleffekts“ durch die adiabatische Expansion. Das in dieser Arbeit gemessene Spektrum stimmt gut mit den zuvor zitierten Arbeiten überein, was die Position der beobachteten Banden betrifft. Die in dieser Arbeit erhaltenen Werte von  $26768\text{ cm}^{-1}$  und  $560\text{ cm}^{-1}$  für die Position des (0,0)-Überganges und die Wellenzahl für die CO-Streckschwingung im elektronisch angeregten Zustand stimmen hervorragend mit den von *Carter et al.* [2000] publizierten Werte ( $26757\text{ cm}^{-1}$  und  $559\text{ cm}^{-1}$ ) überein. Neben der CO-Streckschwingungsfundamentalen beobachteten diese Autoren drei weitere „kalte“ Banden und mehrere vibratorisch „heiße“ Banden. Die Banden  $a_1$  und  $a_2$  in dem in dieser Arbeit erhaltenen Spektrum (Abbildung 3.15) lassen sich möglicherweise in dem von *Carter et al.* [2000] publizierten Spektrum als heiße vibratorischen Bande bei  $\approx 27070\text{ cm}^{-1}$  und als eine Bande bei  $\approx 27675\text{ cm}^{-1}$ , die einer Mode mit hohen C-C-Streckschwingungsanteilen zugeordnet wurde, identifizieren. Im Gegensatz dazu konnten *Wang et al.* [1999] die Position des (0,0)-Überganges bei  $T_{00} = 26185\text{ cm}^{-1}$  identifizieren. Dieses Ergebnis kann jedoch nicht durch die Ergebnisse dieser Arbeit bestätigt werden. Tatsächlich haben dieselben Autoren eine Neuordnung des Bandenursprungs bei  $26774\text{ cm}^{-1}$  auf Grundlage eines Trends für den Bandenursprung verschiedener Alkoxy-Radikale vorgeschlagen [*Wang et al.*, 2000]. Der von *Wang et al.* [1999] angegebene Wert von  $567\text{ cm}^{-1}$  für die Schwingungswellenzahl der CO-Streckschwingung stimmt jedoch gut mit dem Ergebnis dieser Arbeit überein. Zusätzlich lassen sich auch die analogen Banden zu  $a_1$  und  $a_2$  in dem von *Wang et al.* [1999] publizierten Spektrum finden.

Anders als im Falle des *tert*-Butoxy-Radikals war es nicht möglich, ein Fluoreszenzspektrum nach Anregung der intensivsten Bande im Fluoreszenzanregungsspektrum zu messen. Stattdessen wurde versucht, ein Fluoreszenzspektrum mit akzeptablen Signal-zu-Rausch-Verhältnis aus der Photolyse von 2-Butylnitrit bei  $193\text{ nm}$  zu erhalten. Das gemessene Fluoreszenzspektrum ist in Abbildung 3.17 dargestellt. Neben den intensiven NO-Banden unterhalb von  $375\text{ nm}$ , die intensitätsschwächer auch bei der  $193\text{ nm}$  Photolyse von *n*-Propylnitrit und *tert*-Butylnitrit beobachtet werden konnten, zeigt sich eine diffuse und strukturlose Emissionsbande von  $380\text{--}550\text{ nm}$ . Diese Bande liegt zwar im Fluoreszenzbereich der bisher untersuchten angeregten Alkoxy-Radikale, anders als bei diesen wird dieser Wellenlängenbereich im Falle der  $193\text{ nm}$  Photolyse von 2-Butylnitrit aber durch einen intensiver Peak bei ca.  $431\text{ nm}$  dominiert. Es lag der Verdacht nahe, daß dieser Peak durch die CH ( $A^2\Delta\text{--}X^2\Pi$ )-Emission hervorgerufen werden könnte.

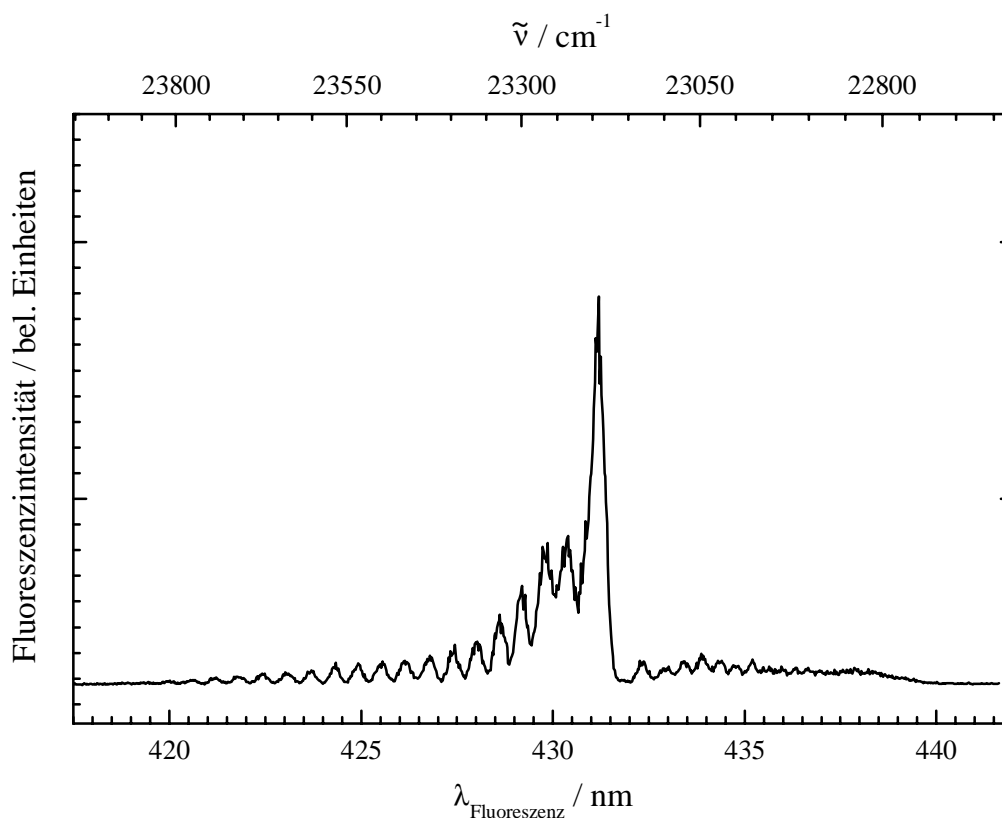




**Abbildung 3.17:** Fluoreszenzemissionen aus der Photolyse von 2-Butylnitrit bei  $\lambda = 193$  nm und CH ( $A^2\Delta-X^2\Pi$ ) - Emissionsspektrum aus der 193 nm Photolyse von Aceton.  $[2-C_4H_9ONO] = 8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , Photolysefrequenz = 10 Hz, Mittelung über 40 Pulse,  $\Delta t_{\text{Gate}} = 10$  ns, Width = 250 ns, Auflösung  $\approx 1$  nm, Monochromatorvorschub : 2 nm / min, T = 295 K, p = 20 Torr (He), Kantenfilter, WG 305.

Um diese Hypothese überprüfen zu können, wurde Aceton bei 193 nm photolysiert und die dabei entstehende Fluoreszenz mit Hilfe eines Monochromators spektral dispergiert. Das gemessene Spektrum ist in Abbildung 3.18 dargestellt und wurde auch zum besseren Vergleich in die Abbildung 3.17 aufgenommen. Bei der 193 nm Photolyse von Aceton erfolgt nach *Nagata et al.* [1984] in einem Drei-Photonenprozeß die Bildung von CH ( $A^2\Delta$ ). Dabei ist die Frage, ob es sich bei diesem dissoziativen Vorgang um eine sequentielle oder simultane Anregung über virtuelle Zustände handelt, vollkommen ungeklärt. Das in Abbildung 3.18 dargestellte CH ( $A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$ ) - Emissionsspektrum zeigt die typische Struktur mit P-, R- und Q-Zweig-Kopf

bei 341,4 nm. Wie in Abbildung 3.17 zu erkennen ist, stimmt die Lage dieses Q-Zweiges exakt mit der des intensiven Peaks im Emissionsspektrum aus der 193 nm Photolyse des 2-Butylnitrits überein.



**Abbildung 3.18:** CH ( $A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$ ) - Emissionsspektrum aus der 193 nm Photolyse von Aceton.  $[\text{Aceton}] = 3,2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , Photolysefrequenz = 12 Hz, Mittelung über 35 Pulse,  $\Delta t_{\text{Gate}} = 10 \text{ ns}$ , Width = 500 ns, Auflösung  $\approx 0,25 \text{ nm}$ , Monochromatorvorschub : 0,5 nm / min, T = 295 K, p = 20 Torr (He), Kantenfilter WG 305.

Es kann daher davon ausgegangen werden, daß die 193 nm Photolyse des 2-Butylnitrit zumindest teilweise zur Fragmentation unter Bildung von elektronisch angeregten CH-Radikalen führt. Auch eine Verringerung der Laserfluenz konnte das Verhältnis der Emissionsintensitäten nicht wesentlich zugunsten der diffusen strukturlosen Bande, die der Fluoreszenz eines elektronisch angeregten Alkoxy-Radikals zugeordnet werden könnte, verändern. Abschließend läßt sich somit festhalten, daß die 193 nm Photolyse des 2-Butylnitrits nicht allein zur Bildung des elektronisch angeregten 2-Butoxy-Radikals führt, sondern auch zur Fragmentation des

Nitrits unter Bildung von CH ( $A^2\Delta$ ). Das Fluoreszenzanregungsspektrum des 2-Butoxy-Radikals (siehe Abbildung 3.16) zeigt im Vergleich zum *tert*-Butoxy eine nicht so ausgeprägte CO-Streckschwingungsemission, was den Schluß nahe legt, daß eine mögliche Prädissociation im elektronisch angeregten Zustand schon bei niedrigen Schwingungsquanten einsetzt. Dies könnte aber auch der Grund dafür sein, daß keine nennenswerte Fluoreszenz des elektronisch angeregten 2-Butoxy-Radikals aus der 193 nm Photolyse des 2-Butylnitrits auftritt. Die aus der 193 nm Photolyse sich ergebende Überschußenergie könnte dazu führen, daß diese elektronisch angeregten 2-Butoxy-Radikale hoch schwingungsangeregt im Bereich der Prädissociationsschwelle entstehen und somit sofort wieder fragmentieren. Ein experimenteller Beweis dieser Vermutung steht allerdings noch aus.

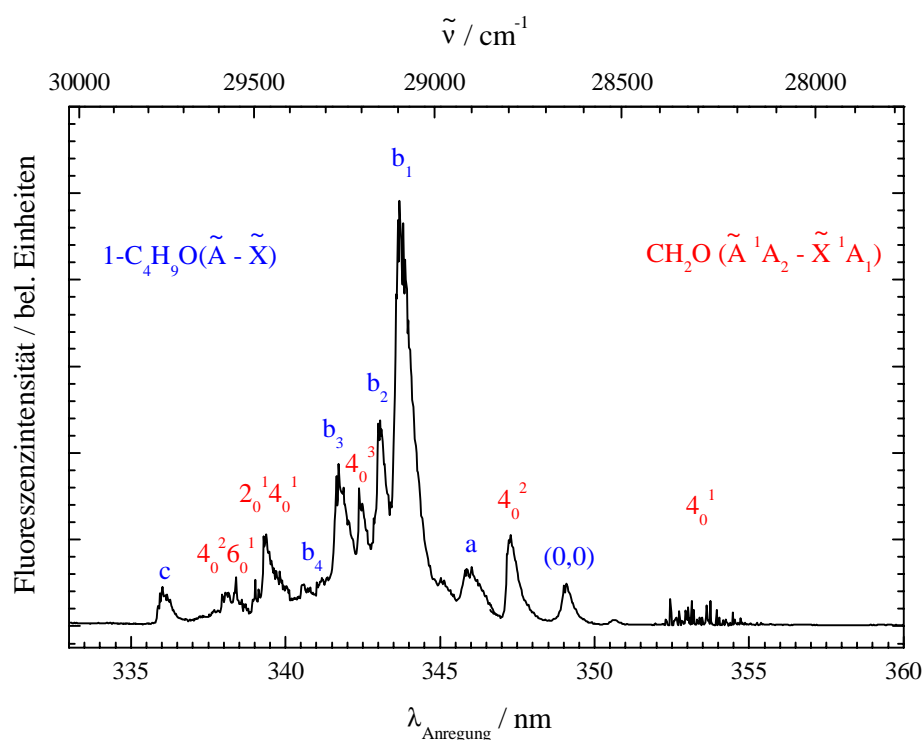
### 3.2.5 1-Butoxy und iso-Butoxy

Das Fluoreszenzanregungsspektrum des 1-Butoxy-Radikals wurde bisher nur von *Carter et al.* [2000, 2001] im gepulsten Molekularstrahl einer Überschallexpansion erhalten und publiziert. Zur Generierung der 1-Butoxy-Radikale wurde, wie auch in der vorliegenden Arbeit, die 351 nm Photolyse des entsprechenden Alkylnitrits benutzt. Nach dem derzeitigen Wissenstand liegen jedoch keine Berichte über ein entsprechendes Fluoreszenzanregungsspektrum des iso-Butoxy-Radikals im Molekularstrahl vor.

*Deng et al.* [2000] photolysierten sowohl 1-Butylnitrit als auch iso-Butylnitrit bei 355 nm (~15 mJ/Puls) bei einigen Millibar Stickstoff oder Helium bei einer Temperatur von 213 K und regten systematisch im Wellenlängenbereich zwischen 330-400 nm mit Hilfe eines durchstimmbaren Farbstofflasers an. Ein strukturiertes Spektrum der beiden Alkoxy-Radikale konnte nicht beobachtet werden. Vielmehr berichten die Autoren von intensiven Formaldehyd-Banden im Bereich von 335-350 nm und einem diffusen Spektrum im Bereich von 360-400 nm. Die Dominanz der Formaldehyd-Banden und das Fehlen der Fluoreszenz der beiden primären Alkoxy-Radikale erklärten die Autoren dadurch, daß die Alkoxy-Radikale zu einem großen Teil instantan aufgrund der durch die Photolyse bedingten Überschußenergie zerfallen oder isomerisieren und die Fluoreszenz der nicht zerfallenen Alkoxy-Radikale durch die des Formaldehyds vollständig überdeckt wird.

In dieser Arbeit wurde versucht, die Ergebnisse der Experimente von *Deng et al.* [2000] zu reproduzieren und somit auch zu verifizieren. Im Gegensatz zu den bisher in der vorliegenden Arbeit beschriebenen spektroskopischen Experimenten kam für die Photolyse der Alkylnitrite und somit zur gepulsten Erzeugung der 1- bzw. iso-Butoxy-Radikale ein Nd:YAG-Laser zum

Einsatz, der in der dritten Harmonischen (THG) bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 355$  nm betrieben wurde. Dieses Lasersystem hat den Vorteil, daß wesentlich höhere Ausgangspulsenergien bei gleichzeitig kleinerem Laserstrahlprofil erreicht werden können. Die eingestellte Laserflu-  
 enz bei den durchgeführten Experimenten lag bei  $370 \text{ mJ/cm}^2$  (240 mJ/Puls, Strahldurchmesser: 9 mm). Ein Fluoreszenzanregungsspektrum aus der 355 nm Photolyse von 1-Butylnitrit konnte durch Variation der Farbstofflaserwellenlänge im Bereich von 333 - 370 nm mit einer konstanten Verzögerung von  $\Delta t_{\text{Delay}} = 5 \mu\text{s}$  auf den Photolyselaserpuls und einer Temperatur von  $T = 243 \text{ K}$  gemessen werden. Das Spektrum wurde bezüglich der Variation der Farbstofflaserpul-  
 senergie normiert und ist in Abbildung 3.19 dargestellt.



**Abbildung 3.19:** Fluoreszenzanregungsspektrum erhalten aus der Photolyse von 1-Butylnitrit bei  $\lambda = 355$  nm.  $[1\text{-C}_4\text{H}_9\text{ONO}] = 6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\Delta t_{\text{Delay}} = 5 \mu\text{s}$ , Farbstofflaser-Stepweite =  $2,88 \cdot 10^{-2} \text{ nm}$ , Photolysefrequenz = 5 Hz, Mittelung über 25 Pulse,  $\Delta t_{\text{Gate}} = 70 \text{ ns}$ , Width = 420 ns,  $T = 243 \text{ K}$ ,  $p = 5 \text{ Torr (N}_2)$ , Kantenfilter GG 395/3 bzw. 400/3.

Zur Abdeckung des Wellenlängenbereichs wurden die Laserfarbstoffe PTP und DMQ verwendet. Die aus den beiden unterschiedlichen Laserfarbstoffen erhaltenen Spektren konnten auf-

einander normiert werden, da die Spektren im Überlappungsbereich dieselbe Struktur aufwiesen. Eine nennenswerte Fluoreszenz des 1-Butylnitrits konnte nicht beobachtet werden.

Das erhaltene Fluoreszenzanregungsspektrum zeigt neben intensiven Formaldehyd-Banden, die nach *Miller et al.* [1974] zugeordnet und in Abbildung 3.19 rot indiziert wurden, auch sieben Banden, die sich eindeutig den Banden im kürzlich von *Carter et al.* [2000, 2001] publizierten Molekularstrahlspektrum des 1-Butoxy-Radikals und somit der 1-Butoxy-Fluoreszenz zuordnen lassen. Die Positionen der Banden im Fluoreszenzanregungsspektrum, die nicht den Formaldehyd-Banden zugeordnet werden können, sind in der Tabelle 3.9 aufgelistet.

**Tabelle 3.9:** Lage der Banden im Fluoreszenzanregungsspektrum, erhalten aus der 355 nm Photolyse von 1-Butylnitrit, die nicht Formaldehyd-Übergängen zugeordnet werden können.

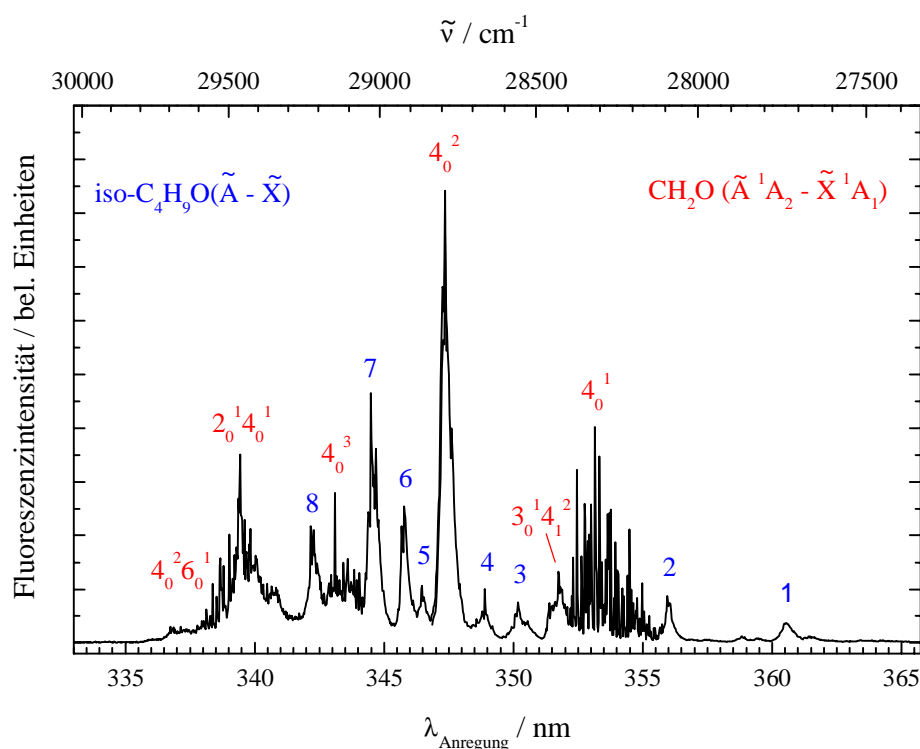
Bande:	(0,0)	a	b <sub>1</sub>	b <sub>2</sub>	b <sub>3</sub>	b <sub>4</sub>	c
$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	28646	28910	29099	29152	29264	29355	29762

Der in der vorliegenden Arbeit ermittelte Wert von  $T_{00} = 28646 \text{ cm}^{-1}$  für die Position des (0,0)-Überganges stimmt hervorragend mit dem von *Carter et al.* [2000, 2001] publizierten Wert von  $T_{00} = 28649 \text{ cm}^{-1}$  überein. Die Banden der Reihe b wurden von *Carter et al.* [2000, 2001] der CO-Streckschwingungsprogression zugeordnet. Der Abstand der intensivsten Bande b<sub>1</sub> zum (0,0)-Bandenursprung beträgt jedoch nur  $453 \text{ cm}^{-1}$ . Dieser Wert ist für die Schwingungswellenzahl der CO-Streckschwingung im elektronisch angeregten Zustand der Alkoxy-Radikale, die typischerweise zwischen  $560$  und  $580 \text{ cm}^{-1}$  liegt, viel zu klein. Eine Mittelung über die Positionen der Banden der Reihe b führt zu einem Wert von  $29217,5 \text{ cm}^{-1}$ . Der Abstand dieser „gemittelten Bande“ zum Bandenursprung beträgt  $571,5 \text{ cm}^{-1}$ , was eher dem Wert für die Schwingungswellenzahl der CO-Streckschwingung entspricht. *Carter et al.* [2000] schlußfolgerten in ihrer Publikation daher, daß die Fundamentale der CO-Streckschwingungsprogression durch Fermi-Resonanz in mehrere Linien aufspaltet. Diese

Vermutung wird auch durch Ergebnisse von *ab initio* -Rechnungen gestützt, die eine Reihe von Schwingungsfundamentalen in diesem Bereich indizieren [Carter *et al.*; 2000].

Die breite Bande a spaltet im Molekularstrahlspektrum in vier Banden auf, die von Carter *et al.* [2000] den Methyl-Torsions-, C-C-C-C-Biege- und C-C-O-Deformationsschwingungen zugeordnet wurden. Die Bande c ist im Molekularstrahlspektrum zwar auch sichtbar, eine Zuordnung durch Carter *et al.* [2000] wurde jedoch nicht vorgenommen.

Ermutig durch die Ergebnisse aus der 355 nm Photolyse von 1-Butylnitrit, wurden analoge Experimente auch für das iso-Butylnitrit durchgeführt. Tatsächlich konnte ein Fluoreszenzanregungsspektrum aus der 355 nm Photolyse von 1-Butylnitrit durch Variation der Farbstofflaserwellenlänge im Bereich von 333 - 370 nm mit einer konstanten Verzögerung von  $\Delta t_{\text{Delay}} = 5 \mu\text{s}$  auf den Photolyselaserpuls und einer Temperatur von  $T = 243 \text{ K}$  gemessen werden. Das Spektrum wurde bezüglich der Variation der Farbstofflaserpulsenergie normiert und ist in Abbildung 3.20 dargestellt.



**Abbildung 3.20:** Fluoreszenzanregungsspektrum erhalten aus der Photolyse von iso-Butylnitrit bei  $\lambda = 355 \text{ nm}$ .  $[\text{iso-C}_4\text{H}_9\text{ONO}] = 7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\Delta t_{\text{Delay}} = 5 \mu\text{s}$ , Farbstofflaser-Stepweite =  $2,88 \cdot 10^{-2} \text{ nm}$ , Photolysefrequenz = 5 Hz, Mittelung über 25 Pulse,  $\Delta t_{\text{Gate}} = 70 \text{ ns}$ , Width = 420 ns,  $T = 243 \text{ K}$ ,  $p = 5 \text{ Torr (N}_2)$ , Kantenfilter GG 395/3 bzw. 400/3.

Auch im Falle der 355 nm Photolyse von iso-Butylnitrit zeigt das erhaltene Fluoreszenzanregungsspektrum neben intensiven Formaldehyd-Banden, die nach *Miller et al.* [1974] zugeordnet und in Abbildung 3.20 rot indiziert wurden, auch acht Banden, die sich gegebenenfalls der 1-Butoxy-Fluoreszenz zuordnen lassen. Die Positionen dieser Banden im Fluoreszenzanregungsspektrum aus Abbildung 3.20 sind in der Tabelle 3.10 zusammengefaßt.

**Tabelle 3.10:** Lage der Banden im Fluoreszenzanregungsspektrum, erhalten aus der 355 nm Photolyse von iso-Butylnitrit, die nicht Formaldehyd-Übergängen zugeordnet werden können.

Bande:	1	2	3	4	5	6	7	8
$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	27736	28091	28558	28668	28867	28923	29028	29223

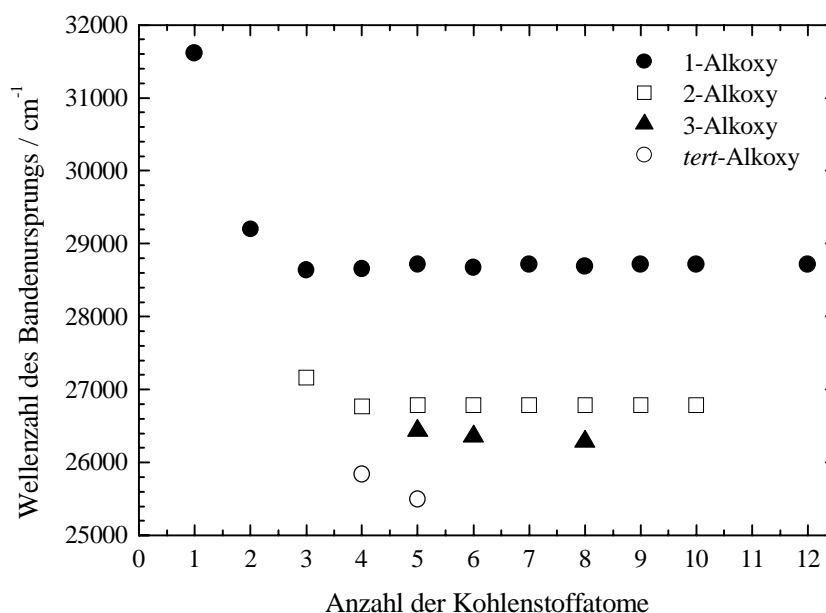
Aufgrund der zuvor beschriebenen und auch gegebenenfalls im Falle des iso-Butoxy-Radikals auftretenden Aufspaltung der CO-Streckschwingungsfundamentalen in mehrere Banden ist eine spektroskopisch eindeutige Zuordnung der Banden nicht mehr möglich. Eine Zuordnung der Bande 1 bei  $T_{00} = 27736 \text{ cm}^{-1}$  zum (0,0)-Übergang und somit zum Bandenursprung würde jedoch gut in die Reihe der Butoxy-Radikale passen (1-Butoxy:  $T_{00} = 28646 \text{ cm}^{-1}$ ; 2-Butoxy:  $T_{00} = 26768 \text{ cm}^{-1}$ ; *tert*-Butoxy:  $T_{00} = 25836 \text{ cm}^{-1}$ ). Diese Zuordnung wäre aber rein spekulativ und müßte durch weitere Experimente verifiziert werden.

Ein Fortschritt bezüglich der Zuordnung der in Tabelle 3.10 aufgeführten Banden könnte zum einen der Vergleich mit Schwingungsfrequenzen aus quantenmechanischen *ab initio*-Rechnungen und zum anderen der Vergleich mit einem „kalten“ Molekularstrahlspektrum bringen, welches bisher noch nicht publiziert wurde. Allerdings sind quantenmechanische *ab initio*-Rechnungen gerade bei elektronisch angeregten Zuständen sehr schwierig und im Vergleich zum Experiment eher qualitativer Natur und liegen zur Zeit nicht vor. Darüber hinaus können Ergebnisse solcher Rechnungen meist nur ein Verständnis der geometrischen Natur der Normalschwingungen liefern.

### 3.2.7 Vergleichende Zusammenfassung der spektroskopischen Konstanten der untersuchten Alkoxy-Radikale

Die Tabelle 3.11 faßt die spektroskopischen Konstanten der in dieser Arbeit und in der Literatur bisher untersuchten Alkoxy-Radikale zusammen. Wie dieser Tabelle entnommen werden kann, ist die Schwingungswellenzahl der CO-Streckschwingung im elektronisch angeregten Zustand stets kleiner als die im elektronischen Grundzustand. Diese Abnahme der Schwingungswellenzahl der CO-Streckschwingung reflektiert die Aufweitung der C-O-Bindung bei dem elektronischen Übergang. Darüber hinaus zeigt sich zumindest tendenziell eine Abnahme der CO-Streckschwingungswellenzahl vom Methoxy- zum *tert*-Pentoxy-Radikal. Diese Abnahme kann möglicherweise ihre Ursache in der Zunahme des Effektes der reduzierten Masse des  $R_3C-O$  ( $R = H, CH_3, \dots$ ) Gerüsts haben.

Der deutlichste Zusammenhang zwischen Struktur bzw. Größe des Radikals und dessen Spektroskopie ergibt sich aber für die Lage des Bandenursprungs. So wird dieses nicht nur mit zunehmender Anzahl der Kohlenstoffatome zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben, sondern dieselbe Lageveränderung ergibt sich auch innerhalb der Isomeren mit zunehmender Verzweigung des Alkoxy-Radikals.



**Abbildung 3.21:** Wellenzahl des beobachteten Bandenursprungs in den Fluoreszenzanregungsspektren der Alkoxy-Radikale in Abhängigkeit von der Anzahl ihrer Kohlenstoffatome nach *Carter et al.* [2001].



**Tabelle 3.11:** Zusammenfassung der spektroskopischen Konstanten der untersuchten Alkoxy-Radikale

Radikal	$T_{00} (\tilde{A} - \tilde{X}) / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{CO-Streck.}} / \text{cm}^{-1}$		Referenz
		$\tilde{X}$	$\tilde{A}$	
CH <sub>3</sub> O	31540	1015	678	<i>Inoue et al.</i> [1980]
	31540	1022	683	<i>Foster et al.</i> [1986]
	31530	1020	670	<i>Ebata et al.</i> [1982]
	31614.5	1047	660	<i>Liu et al.</i> [1989]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	29181	1060	603	<i>Zhu et al.</i> [1996]
	29200	1080	600	<i>Ebata et al.</i> [1982]
	29204	1067	596	<i>Inoue et al.</i> [1981]
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	28634	1028	583	diese Arbeit
	29000	1065	450	<i>Bai et al.</i> [1989]
	28634		582	<i>Carter et al.</i> [2000]
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	27169	950	558	diese Arbeit
	27123		560	<i>Balla et al.</i> [1985]
	27140	960		<i>Bai et al.</i> [1989]
	~27167		560	<i>Foster et al.</i> [1986]
	27171		574,4	<i>Carter et al.</i> [2000]
1-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	28649			<i>Carter et al.</i> [2000]
2-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	26185		567	<i>Wang et al.</i> [1999]
	26768		560	diese Arbeit
	26757		559	<i>Carter et al.</i> [2000]
tert-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	25836		515	diese Arbeit
	25866		521	<i>Wang et al.</i> [1999]
	25861		546	<i>Carter et al.</i> [2000]
			500	<i>Blitz et al.</i> [1999]
3-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O	26437		578	<i>Wang et al.</i> [2000]
tert-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O	25491		587	<i>Wang et al.</i> [2000]

Die Kenntnis eines generellen Trends in der Lage des Bandenursprungs für die bisher beobachteten Alkoxy-Radikale kann helfen, die Position des Bandenursprungs für andere größere Alkoxy-Radikale vorherzusagen. Tatsächlich scheint dieser Trend mit bestimmten Einschränkungen auch für größere Alkoxy-Radikale seine Gültigkeit zu behalten.

*Carter et al.* [2001] gelang es erst kürzlich, die Fluoreszenzanregungsspektren von 20 Alkoxy-Radikalen mit einer Kohlenstoffatomzahl von 5-12 im gepulsten Molekularstrahl einer Überschallexpansion zu messen. Die Autoren konzentrierten sich dabei in erster Linie auf die systematische Untersuchung der primären und sekundären Alkoxy-Radikale. Die aus diesen Spektren erhaltenen Positionen der Bandenursprünge für die jeweiligen Alkoxy-Radikale sind in Abbildung 3.21 als Funktion der Kohlenstoffanzahl dargestellt. Wie in dieser Abbildung zu erkennen ist, verlagert sich die Position des Bandenursprungs mit zunehmender Zahl an Kohlenstoffatomen im einzelnen Radikal in den roten Bereich; jedoch wird faktisch schnell ein Grenzwert erreicht. Spektren mit höherer Auflösung zeigen aber, daß die Rotverschiebung des Bandenursprungs zwar nicht mehr so deutlich ausgeprägt, aber dennoch weiter vorgesetzt wird [*Carter et al.*, 2001]. Weitaus interessanter ist aber die Tatsache, daß die Wellenzahlen der Bandenursprünge in verschiedene Klassen in Abhängigkeit von dem jeweiligen Verzweigungsgrad der Alkylkette fallen. Für eine gegebene Anzahl an Kohlenstoffatomen weisen die primären 1-Alkoxy-Radikale die größte Wellenzahl für den Bandenursprung auf. Dabei fällt die Wellenzahl des Bandenursprungs für die sekundären 2- und 3-Alkoxy-Radikale monoton, wobei die tertiären Alkoxy-Radikale die geringste beobachtete Wellenzahl für den Bandenursprung aufweisen. Andere verzweigte Alkoxy-Radikale zeigen einen nicht so ausgeprägten Trend, aber prinzipiell läßt sich beobachten, daß diese verzweigten Alkoxy-Radikale einen Bandenursprung aufweisen, der bezüglich der Wellenzahl unterhalb der entsprechenden linearen primären und sekundären Alkoxy-Radikale liegen.

Ob die Fluoreszenzanregungsspektren der Alkoxy-Radikale bis zu einer Kohlenstoffanzahl von 12 auch unter thermalisierten, sprich mit einem Badgasdruck von einigen Millibar, erhalten werden können und so auch für direkte kinetische Untersuchungen an diesen Radikalen zur Verfügung stehen, ist sehr fraglich, da diese Radikale bei Zimmertemperatur eine hohe Zerfalls- bzw. Isomerisierungsrate und zusätzlich durch die Photolyse eine hohe Überschußenergie aufweisen sollten. Bisher gelang *Wang et al.* [2000] nur der direkte Nachweis von *tert*- und 3-Pentoxy unter thermalisierten Bedingungen bei  $T=223$  K. Weitere Alkoxy-Radikale zeigten unter thermalisierten Bedingungen entweder kein Fluoreszenzverhalten, oder es konnte nur das durch den Zerfall entstehende Formaldehyd nachgewiesen werden [*Wang et al.*, 2000].

### 3.3 Fluoreszenzlöschung elektronisch angeregter Alkoxy-Radikale

Für die Untersuchung der Kinetik der Alkoxy-Radikale im elektronischen Grundzustand mittels der Methode der Laser-induzierten Fluoreszenz ist neben der genauen Kenntnis ihrer Fluoreszenzanregungsspektren auch die Analyse des Löschverhaltens ihrer elektronisch angeregten Spezies unerlässlich, da die gemessenen Fluoreszenzintensitäten von der Badgas- bzw. Reaktandenkonzentration abhängen. Aussagen über Konzentrationsunterschiede eines bestimmten Alkoxy-Radikals in zwei unterschiedlichen Messungen lassen sich nur dann treffen, falls die Fluoreszenzintensitäten auf die Löschgeschwindigkeitskonstanten normiert wurden. Daneben ist die Kenntnis der Löschgeschwindigkeitskonstanten sehr hilfreich bei der Ermittlung geeigneter Meßparameter (Boxcareinstellungen, Badgasdruck etc.), um eine möglichst optimale Messung der Fluoreszenzintensität zu gewährleisten.

Die Fluoreszenz ist proportional zur Konzentration angeregter Radikale. Da angeregte Radikale auch strahlungslos durch Stöße oder Reaktion desaktiviert werden können, hängt das Fluoreszenzverhalten stark von den beteiligten Reaktanden ab.

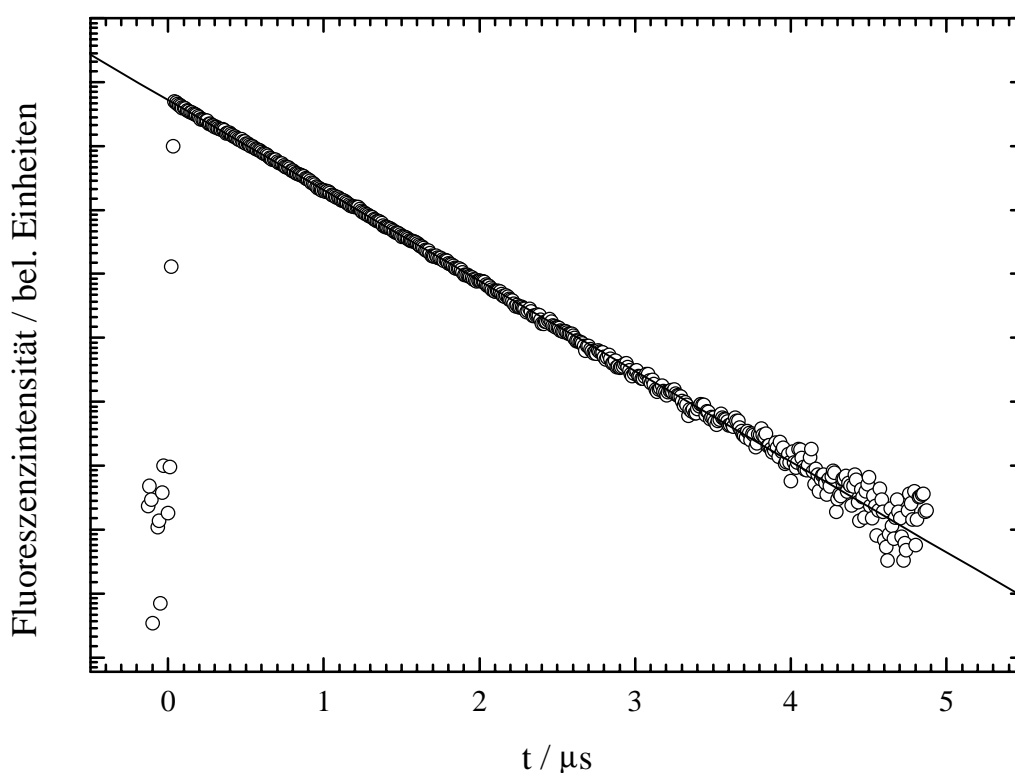
In der Regel zeigen die Fluoreszenzabklingkurven mono-exponentielles Verhalten, so daß aus der logarithmierten Auftragung der Meßdaten mit anschließender linearer Regression die Löschkonstanten 1. Ordnung  $k^{1st}$  ermittelt werden können. Durch Auftragung dieser Löschkonstanten gegen die Reaktandenkonzentration  $[N_i]$  erhält man als Steigung der Auftragung die spezifische Löschkonstante zweiter Ordnung  $k_1$  (Stern-Volmer-Plot):

$$\tau^{-1} = k^{1st} = k_0 + \sum_i^n k_i \times [N_i] \quad (3.1)$$

Die Größe  $k_0^{-1}$  ( $\equiv \tau_0$ ) gibt die natürliche Fluoreszenz- oder Strahlungslebensdauer des entsprechenden Radikals an. Der Achsenabschnitt des Stern-Volmer-Plots gibt die Grundabnahmerate der Fluoreszenz in dem jeweiligen Experiment an, die sich aus der natürlichen Lebensdauer und der Löschung durch die noch vorhandenen Gase zusammensetzt. Da deren maximaler Einfluß abgeschätzt oder durch vorheriger Messung ihrer Löschkonstanten berechnet werden kann, ist es möglich, die natürliche Strahlungslebensdauer zu ermitteln. Aufgrund der geringen Radikalkonzentrationen können deren Löschreaktionen vernachlässigt werden. Im folgenden werden die Ergebnisse der Untersuchungen zum Fluoreszenzverhalten der elektronisch angeregten 2- und *tert*-Butoxy-Radikale präsentiert.

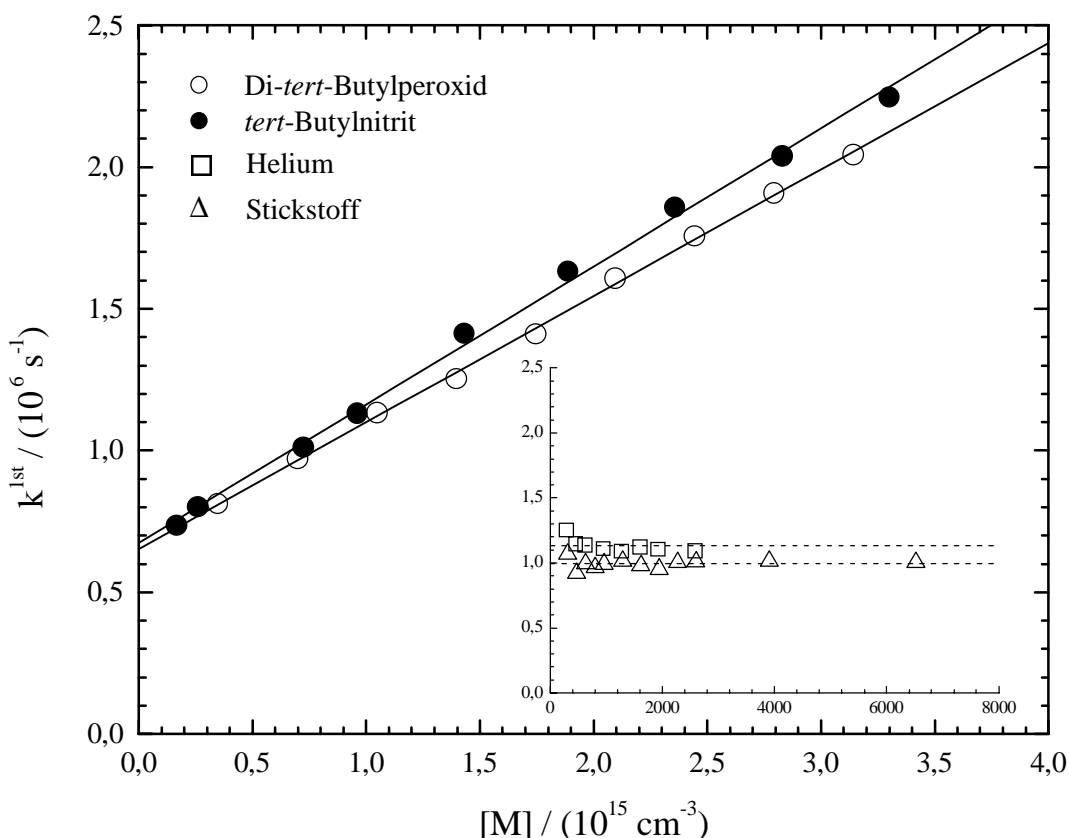
### 3.3.1 Strahlungslebensdauer und Löschverhalten von elektronisch angeregtem *tert*-Butoxy

Die Untersuchungen zum Löschverhalten und zur natürlichen Strahlungslebensdauer der elektronisch angeregten *tert*-Butoxy-Radikale wurden durchgeführt, indem 1.) *tert*-Butoxy-Radikale, welche im elektronischen Grundzustand in der 248 nm Photolyse von Di-*tert*-Butylperoxid erzeugt wurden, anschließend mit einer Verzögerungszeit von 50  $\mu\text{s}$  in der (0,6)-Bande in der zweiten Schwingungsprogression bei  $\lambda = 341,576$  nm angeregt wurden und 2.) die Fluoreszenzemission um 460 nm ( $\Delta\lambda = \pm 3,6$  nm) nach Photolyse von *tert*-Butylnitrit bei 193 nm beobachtet wurde. Es wurden Löschkinetik-Messungen mit Helium, Stickstoff, *tert*-Butylnitrit und Di-*tert*-Butylperoxid als Stoßpartner durchgeführt, wobei die beiden letzteren als Gasmischungen verdünnt mit Helium oder Stickstoff eingesetzt wurden.



**Abbildung 3.22:** Typische logarithmierte Abklingkurve der *tert*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O( $\tilde{A}$ ) Fluoreszenzemission nach der 248 nm Photolyse von  $2,1 \cdot 10^{15}$  cm<sup>-3</sup> Di-*tert*-Butylperoxid in Anwesenheit von 20 Torr Stickstoff und Anregung bei  $\lambda = 341,576$  nm bei T = 295 K. Verzögerungszeit: 50  $\mu\text{s}$ .

Eine typische logarithmierte Fluoreszenzabklingkurve der elektronisch angeregten *tert*-Butoxy-Radikale ist in Abbildung 3.22 dargestellt. Aus der Güte der Anpassung kann geschlossen werden, daß der Fluoreszenzabfall mono-exponentiellem Verhalten folgt. Die Stern-Volmer-Auftragungen, welche für die Abklingkonstanten der Fluoreszenzintensität in Anwesenheit der einzelnen untersuchten Stoßpartner erhalten wurden, sind in Abbildung 3.23 gezeigt.



**Abbildung 3.23:** Stern-Volmer-Auftragung für die Fluoreszenzlöschung der *tert*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O(˜A)-Radikale durch verschiedene Stoßpartner bei T = 295 K; □, △ und ○: 248 nm Photolyse von (*tert*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>2</sub> und anschließende Anregung bei 341,576 nm; ●: 193 nm Photolyse von *tert*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>ONO.

Während die Fluoreszenzlöschung durch Helium und Stickstoff vernachlässigbar ist und nur eine obere Grenze für die Löschgeschwindigkeitskonstanten von  $k \leq 1 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  angegeben werden kann, wird sehr effektive Fluoreszenzlöschung nahe der gaskinetischen Stoßzahl für Di-*tert*-Butylperoxid [ $k_{\text{q, Di-}tert\text{-Butylperoxid}} = (4,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ] und *tert*-Butylnitrit [ $k_{\text{q, }tert\text{-Butylnitrit}} = (4,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ] gefunden.

Aus den Extrapolationen der individuellen Stern-Volmer-Auftragungen gegen  $[M] = 0$  ergibt sich für die natürliche Strahlungslebensdauer des *tert*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O( $\tilde{A}$ )-Radikals eine untere Grenze von:

$$\tau_0 \geq (1,5 \pm 0,1) \mu\text{s}.$$

Dieser Wert wurde sowohl in Experimenten erhalten, in welchen die *tert*-Butoxy-Radikale durch den Farbstofflaser elektronisch angeregt wurden, als auch in solchen, in denen die Fluoreszenzemission um 460 nm im Anschluß an die 193 nm Photolyse von *tert*-Butylnitrit zeitlich detektiert wurde. Dieses Ergebnis ist ein weiteres starkes Indiz dafür, daß die Fluoreszenzemission im Bereich von 390-510 nm nach der 193 nm Photolyse von *tert*-Butylnitrit tatsächlich der des elektronisch angeregten *tert*-Butoxy-Radikals zugeordnet werden kann. Der gefundene Wert für die stoßfreie Lebensdauer des elektronisch angeregten *tert*-Butoxy-Radikals liegt in der Größenordnung der der kleineren Alkoxy-Radikale, welche in der Tabelle 3.12 zusammengefaßt sind.

**Tabelle 3.12:** Natürliche Fluoreszenzlebensdauer verschiedener elektronisch angeregter Alkoxy-Radikale

Radikal	$\tau_0 / \mu\text{s}$	Referenz
CH <sub>3</sub> O( $\tilde{A}$ )	1,5	<i>Inoue et al.</i> [1979]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O( $\tilde{A}$ )	1,0	<i>Inoue et al.</i> [1981]
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O( $\tilde{A}$ )	0,9	<i>Mund et al.</i> [1998]
iso- C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O( $\tilde{A}$ )	0,77	<i>Fittschen et al.</i> [1999]

*Blitz et al.* [1999] beobachteten eine Lebensdauer des elektronisch angeregten *tert*-Butoxy-Radikals von ca. 500 ns in Anwesenheit von 60 mTorr *tert*-Butylnitrit in 70 Torr Helium, was konsistent mit den Beobachtungen und dem erhaltenen Wert für die stoßfreie Lebensdauer in dieser Arbeit ist. Im Gegensatz dazu geben *Wang et al.* [1999] wesentlich kürzere zustandspezifische Lebensdauern für das angeregte *tert*-Butoxy-Radikal im Bereich von 131-172 ns

an. Diese Autoren regten die Grundzustandsradikale in verschiedenen starken Banden [Progression I: (2,0); (3,0); (4,0) und Progression II: (2,0); (4;0); (5,0)] und maßen den resultierenden Fluoreszenzabfall, anders als in dieser Arbeit, nicht direkt über ein digitales Speicheroszilloskop sondern unter Verwendung des "Scanning Modes" des Boxcar Averagers. Eine Erklärung für die großen Unterschiede zwischen ihren Ergebnissen und denen von *Blitz et al.* [1999] blieben die Autoren allerdings schuldig.

*Wang et al.* [1999] schlossen das Einsetzen der Prädissoziation als Ursache für die leichte Modenabhängigkeit der Fluoreszenzlebensdauer aus, da dieser Effekt wesentlich stärker ausgeprägt sein sollte, wie zum Beispiel beim Methoxy-Radikal. Da in dieser Arbeit das *tert*-Butoxy-Radikal ausschließlich in der stärksten Bande (0,6) in der Progression I bei  $\lambda = 341.576$  nm angeregt wurden, läßt sich die erhaltene natürliche Strahlungslebensdauer nicht direkt mit den Ergebnissen von *Wang et al.* [1999] vergleichen. Es ist jedoch extrem unwahrscheinlich, daß eine zusätzliche vibronische Anregung zu einer größeren Fluoreszenzlebensdauer des elektronisch angeregten *tert*-Butoxy-Radikal führt.

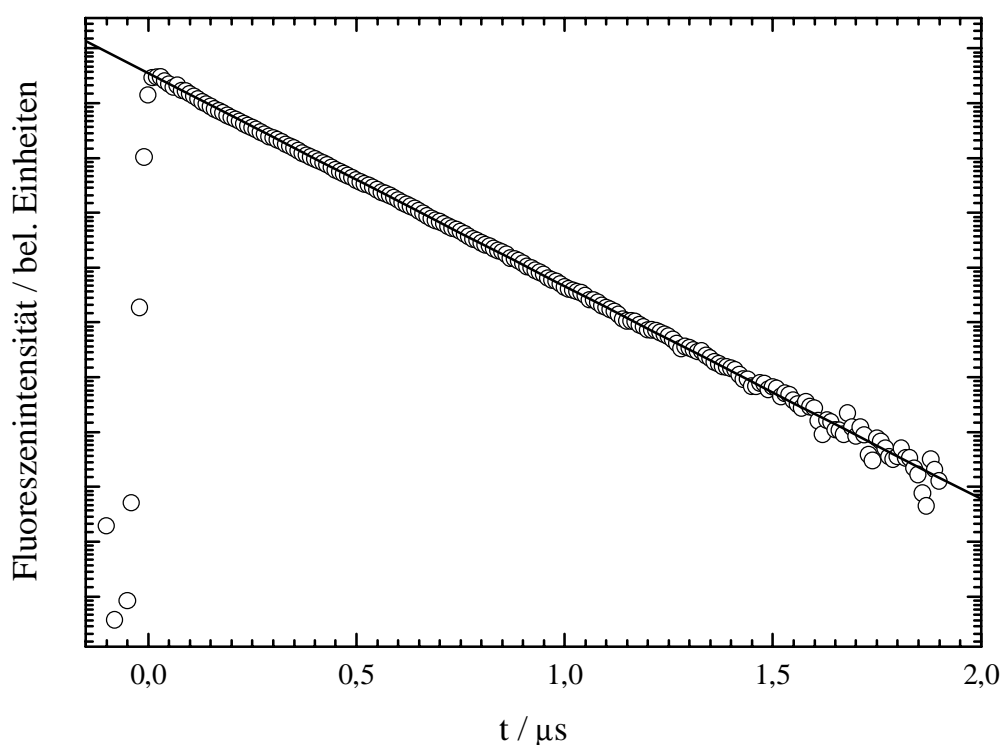
Tatsächlich wurden die Ergebnisse dieser Arbeit bezüglich der Löschgeschwindigkeitskonstanten und der Fluoreszenzlebensdauer durch *Fittschen et al.* [2000] bestätigt. Diese Autoren erhielten in ihren Messungen einen Wert von  $\tau_0 = (1,0 \pm 0,1) \mu\text{s}$  für die natürliche Strahlungslebensdauer und für die Löschung durch *tert*-Butylnitrit und Helium Löschgeschwindigkeitskonstanten von  $k_{q, \text{tert-Butylnitrit}} = (4,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  und  $k_{q, \text{Helium}} < 5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , was hervorragend mit den Ergebnissen dieser Arbeit übereinstimmt.

### 3.3.2 Strahlungslebensdauer und Löschverhalten von elektronisch angeregtem 2-Butoxy

Zur Untersuchung des Löschverhaltens und der natürlichen Strahlungslebensdauer der elektronisch angeregten 2-Butoxy-Radikale wurden diese im elektronischen Grundzustand durch die 351 nm Photolyse von 2-Butylnitrit mit anschließender Anregung in der (0,1)-Bande in der CO-Streckschwingungsprogression bei  $\lambda = 365,938$  nm erzeugt und die resultierende Fluoreszenz über einen Kantenfilter GG 395/400 zeitlich detektiert. Dabei wurden Löschkinetik-

Messungen mit Stickstoff und 2-Butylnitrit als Stoßpartner durchgeführt, wobei letzteres als Gasmischung verdünnt mit Stickstoff eingesetzt wurde.

Eine typische logarithmierte Fluoreszenzabklingkurve der elektronisch angeregten 2-Butoxy-Radikale ist in Abbildung 3.24 dargestellt. Der Fluoreszenzabfall folgte in allen Fällen mono-exponentiellem Verhalten. Die Stern-Volmer-Auftragungen, welche für die Abklingkonstanten der Fluoreszenzintensität in Anwesenheit der einzelnen untersuchten Stoßpartner erhalten wurden, sind in Abbildung 3.25 gezeigt.

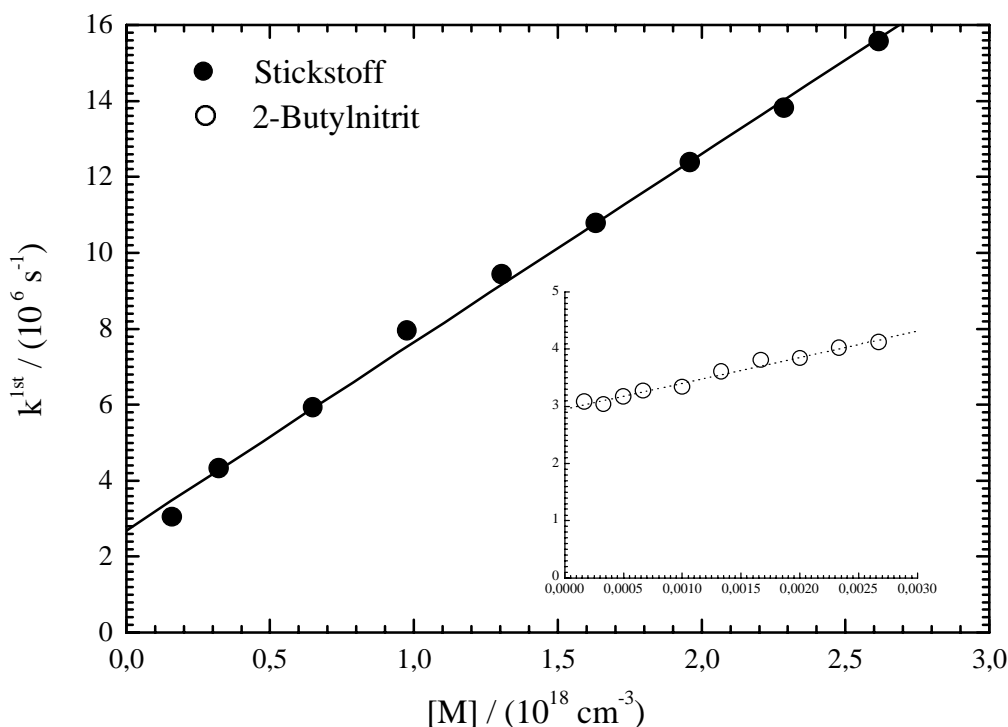


**Abbildung 3.24:** Typische logarithmierte Abklingkurve der  $2\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}(\tilde{\text{A}})$  Fluoreszenzemission nach der 351 nm Photolyse von  $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  2-Butylnitrit in Anwesenheit von 5 Torr Stickstoff und Anregung bei  $\lambda = 365,938 \text{ nm}$  bei  $T = 295 \text{ K}$ . Verzögerungszeit:  $10 \mu\text{s}$ .

Wie zu erwarten war, ist die Stoßdesaktivierung des elektronisch angeregten  $2\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}(\tilde{\text{A}})$ -Radikals durch 2-Butylnitrit sehr effizient [ $k_{q, 2\text{-Butylnitrit}} = (4,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ]. Auch die Löschung des elektronisch angeregten  $2\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}(\tilde{\text{A}})$ -Radikals durch Stickstoff ist mit  $k_{q, \text{Stickstoff}} = (4,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  recht schnell. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu dem erhaltenen



Wert für die Löschung von elektronisch angeregten *tert*-Butoxy-Radikalen durch Stickstoff, der um mehr als den Faktor 100 kleiner ( $k \leq 1 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ) gemessen wurde.



**Abbildung 3.25:** Stern-Volmer-Auftragung für die Fluoreszenzlöschung der 2-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O( $\tilde{A}$ )-Radikale durch verschiedene Stoßpartner bei T = 295 K; 351 nm Photolyse von 2-Butylnitrit und anschließende Anregung bei 365,938 nm; Verzögerungszeit: 10  $\mu$ s; ●: [2-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>ONO] = 4 · 10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup>, variabler Gesamtdruck; ○: [2-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>ONO] = variabel, p(N<sub>2</sub>) = 5 Torr.

Dennoch ist das erhaltene Ergebnis nicht inkonsistent mit den Löschgeschwindigkeitskonstanten anderer Alkoxy-Radikale. So berichtet *Mund et al.* [1998] für die Löschung von elektronisch angeregten n-Propoxy-Radikalen durch Stickstoff einen Wert von  $(1,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ .

Aus den Extrapolationen der beiden individuellen Stern-Volmer-Auftragungen gegen [M] = 0 ergibt sich für die natürliche Strahlungslebensdauer des 2-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O( $\tilde{A}$ )-Radikals einen Wert von:

$$\tau_0 \approx (440 \pm 80) \text{ ns.}$$

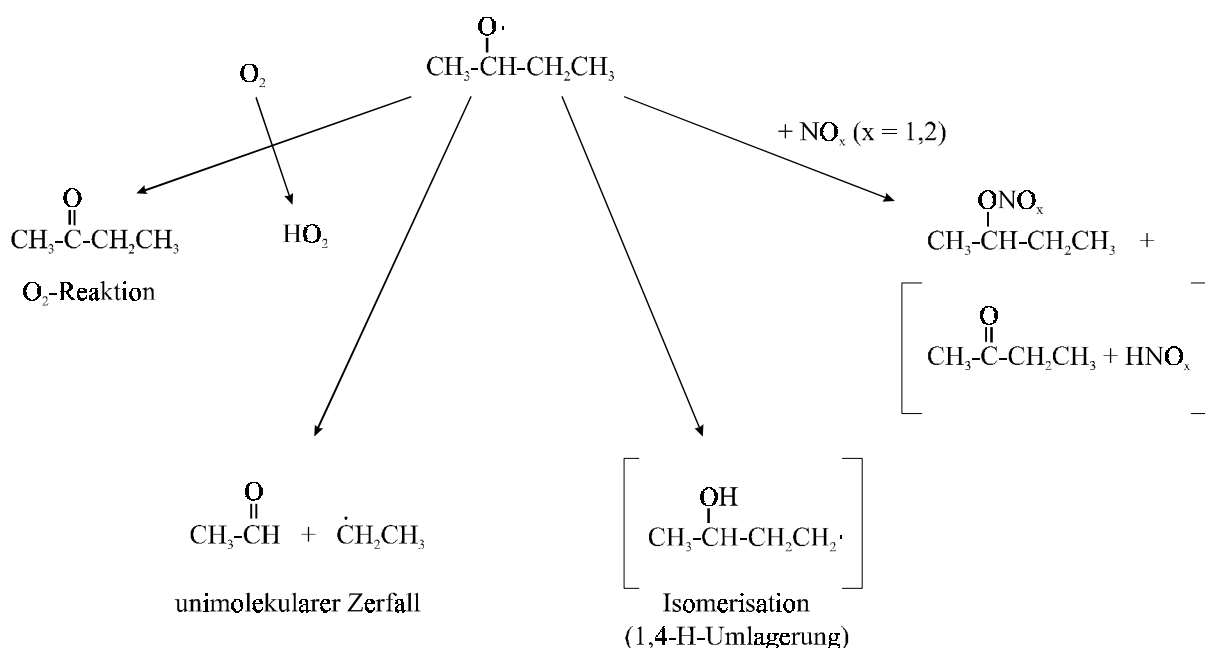
Der gefundene Wert für die stoßfreie Lebensdauer des elektronisch angeregten 2-Butoxy-Radikals ist zwar der kleinste der bisher untersuchten Alkoxy-Radikale, dennoch liegt dieser in der Größenordnung der kleineren Alkoxy-Radikale, die in der Tabelle 3.12 zusammengefaßt sind. Im Vergleich zum elektronisch angeregten *tert*-Butoxy-Radikal ist die Lebensdauer ca. um den Faktor 2-3 kleiner.

Im Gegensatz dazu geben *Wang et al.* [1999] wesentlich kürzere zustandsspezifische Lebensdauern für das angeregte 2-Butoxy-Radikal im Bereich von 70-99 ns an. Es zeigt sich also eine ähnlich große Diskrepanz zwischen den Ergebnissen dieser Arbeit und den dieser Autoren wie im Falle des elektronisch angeregten *tert*-Butoxy-Radikals. *Wang et al.* [1999] regten die Grundzustandsradikale in drei vibratorischen Banden [(0,1); (0,2);  $a_1$ ] an und maßen den resultierenden Fluoreszenzabfall anders als in dieser Arbeit nicht direkt über ein digitales Speicheroszilloskop sondern unter Verwendung des "Scanning Modes" des Boxcar Averagers. Wie im Falle des elektronisch angeregten *tert*-Butoxy-Radikals schlossen die Autoren das Einsetzen der Prädissoziation als Ursache für die leichte Modenabhängigkeit der Fluoreszenzlebensdauer aus. Da in dieser Arbeit das 2-Butoxy-Radikal ausschließlich in der stärksten Bande (0,1) bei  $\lambda = 365,938$  nm angeregt wurden, läßt sich eine Modenabhängigkeit der Fluoreszenzlebensdauer aus den Ergebnissen dieser Arbeit nicht extrahieren.

## 4 Untersuchungen zur Kinetik von Alkoxy-Radikalen

Nachdem im vorangehenden Kapitel in erster Linie der spektroskopische Nachweis der Butoxy-Radikale mit Hilfe der Methode der Laser-induzierten Fluoreszenz beschrieben wurde, beschäftigt sich dieses Kapitel mit der Bestimmung kinetischer Daten der Reaktionen, die die Gasphasenchemie dieser Radikale in der Troposphäre charakterisieren. Dabei konzentrierten sich die kinetischen Untersuchungen ausschließlich auf das *tert*- und 2-Butoxy-Radikal. Diese Radikale wurden dazu nach der Excimerlaser-photolytischen Erzeugung jeweils mit Hilfe des Farbstofflasers in der im Fluoreszenzanregungsspektrum intensivsten Vibrationsbande elektronisch angeregt und die nachfolgende Gesamtfluoreszenz detektiert. Durch Variation der zeitlichen Verzögerung zwischen Photolyselaserpuls und dem Anregungslaserpuls läßt sich das zeitliche Verhalten der Alkoxy-Radikale verfolgen.

Zu den troposphärisch relevanten und in dieser Arbeit untersuchten Reaktionen dieser Radikale gehören sowohl die bimolekularen Reaktionen mit NO bzw. NO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> als auch der unimolekulare Zerfall.



**Abbildung 4.1:** Mögliche Reaktionen des 2-Butoxy-Radikals unter troposphärischen Bedingungen. Der Isomerisierungskanal über eine 1,4-H-Umlagerung ist nur der Vollständigkeit halber gezeigt; unter atmosphärischen Bedingungen tritt dieser für das 2-Butoxy-Radikal nicht auf.

Sowohl das *tert*- als auch das 2-Butoxy-Radikal sind aufgrund ihrer Struktur zu einer Isomerisierung über die energetisch bevorzugte intramolekulare [1,5]-H-Verschiebung nicht fähig. Die Abbildung 4.1 zeigt die möglichen Reaktionskanäle der Alkoxy-Radikale unter troposphärischen Bedingungen am Beispiel des 2-Butoxy-Radikals.

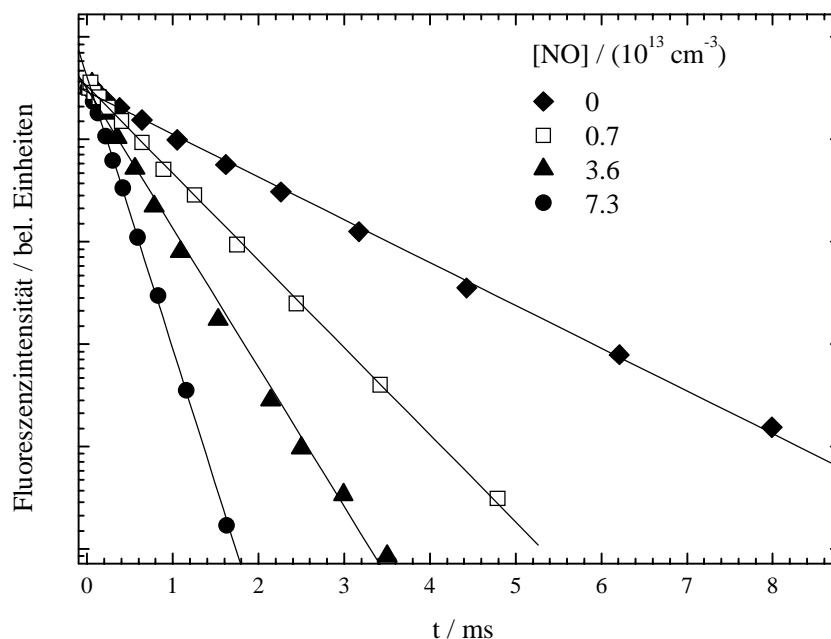
Neben diesen troposphärisch relevanten Reaktionen wurden in dieser Arbeit zur besseren Interpretation der experimentellen Ergebnisse zum unimolekularen Zerfall auch die Reaktionen der 2- bzw. *tert*-Butoxy-Radikale mit den jeweiligen photochemischen Vorläufersubstanzen untersucht.

## 4.1 Kinetik des *tert*-Butoxy-Radikals

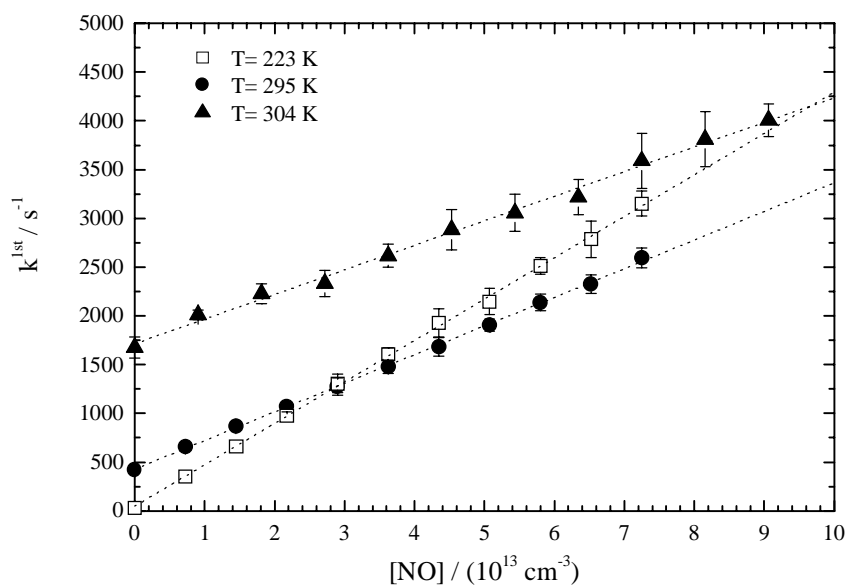
Für alle kinetischen Untersuchungen wurde das *tert*-Butoxy-Radikal durch die Excimerlaser-Photolyse von Di-*tert*-Butylperoxid bei 248 nm (KrF) gepulst erzeugt. Die elektronische Anregung der *tert*-Butoxy-Radikale erfolgte mit Hilfe eines Farbstofflaserpulses in der (0,6)-Bande der zweiten CO-Streckschwingungsprogression im Fluoreszenzanregungsspektrum bei  $\lambda = 341,576$  nm. Die nachfolgende Gesamtfluoreszenz wurde durch einen Kantenfilter (Schott GG 395/400 nm) detektiert. Die kinetischen Experimente wurden bei einer Laser-Repetitionsrate von 5 Hz und einer linearen Gasgeschwindigkeit von 15-20 cm s<sup>-1</sup> durch die Reaktionszelle durchgeführt.

### 4.1.1 Die Reaktion *tert*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O + NO → Produkte

Durch Verwendung ausreichend hoher NO-Konzentrationen gegenüber der *tert*-Butoxy-Konzentration ( $[\text{NO}]/[\textit{tert}\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}] > 100$ , Bedingungen *pseudo*-erster Ordnung) lassen sich Geschwindigkeitskonstanten *pseudo*-erster Ordnung  $k^{1\text{st}}$  für die Reaktion von *tert*-Butoxy mit NO gemäß Gleichung 2.9 aus der Steigung der individuellen halb-logarithmischen Auftragung der Fluoreszenzintensität gegen die Verzögerungszeit zwischen Photolyse- und Farbstofflaserpuls erhalten. In allen Fällen konnte ein mono-exponentieller Abfall der Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit der Verzögerungszeit zwischen Photolyselaser- und Farbstofflaserpuls über mindestens drei Lebensdauern beobachtet werden. Typische Fluoreszenzabklingkurven bei T=295 K sind in Abbildung 4.2 gezeigt. Die NO-Konzentration wurde bei diesen Experimenten im Bereich  $(0-9) \cdot 10^{13}$  cm<sup>-3</sup> variiert, wobei Stickstoff als Badgas verwendet wurde. Die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{NO}}$  lässt sich somit aus der Steigung der Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten *pseudo*-erster Ordnung  $k^{1\text{st}}$  gegen die NO-Konzentration ermitteln.



**Abbildung 4.2:** Typische logarithmierte Abklingkurven des  $tert\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}$  nach der 248 nm Photolyse von  $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  Di- $tert$ -Butylperoxid in Anwesenheit von 40 Torr Stickstoff und verschiedenen NO-Konzentrationen bei 295 K.  $[tert\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}]_i \approx 8 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ .



**Abbildung 4.3:** Auftragung der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten  $pseudo$ -erster Ordnung der Reaktion  $tert\text{-C}_4\text{H}_9\text{O} + \text{NO}$  gegen die NO-Konzentration bei verschiedenen Temperaturen. Badgas:  $\text{N}_2$ ,  $p = 40 \text{ Torr}$ ,  $[tert\text{-(C}_4\text{H}_9\text{O)}_2]_0 = 2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ,  $[tert\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}]_i \approx 8 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ .

Typische Korrelationen der ermittelten Geschwindigkeitskonstante *pseudo*-erster Ordnung mit der NO-Konzentraion sind in Abbildung 4.3 gezeigt.

Die Ordinaten-Abschnitte in Abbildung 4.3 reflektieren die Summe aller Verlustprozesse des *tert*-Butoxy-Radikals im Beobachtungsvolumen mit Ausnahme der Reaktion mit NO: Diffusion aus dem Beobachtungsvolumen, unimolekularer Zerfall und die Reaktion mit Di-*tert*-Butylperoxid.

Der Anteil dieser Prozesse an der Größe des Ordinatenabschnittes hängt dabei stark von der Temperatur ab. Während die Diffusion den Hauptverlustkanal der *tert*-Butoxy-Radikale in Abwesenheit von Stickstoffmonoxid bei tiefen Temperaturen darstellt ( $T < 263 \text{ K}$ ,  $k_0^{1st} < 65 \text{ s}^{-1}$ ), wird der unimolekulare Zerfall der *tert*-Butoxy-Radikale bei Temperaturen gleich oder höher der Zimmertemperatur dominant ( $k_0^{1st} > 420 \text{ s}^{-1}$ ). Im Gegensatz dazu ist die Reaktion von *tert*-Butoxy mit Di-*tert*-Butylperoxid, deren Kinetik Gegenstand eines nachfolgenden Kapitels sein wird, bei Zimmertemperatur sehr langsam ( $k \leq 1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ). Es läßt sich daher abschätzen, daß der Beitrag dieser Reaktion zum Ordinatenabschnitt für alle Temperaturen als vernachlässigbar angesehen werden kann, was seine Berechtigung allein aufgrund der niedrigen Konzentration an Di-*tert*-Butylperoxid von  $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  in den Experimenten findet.

Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von *tert*-Butoxy mit NO wurden im Temperaturbereich von  $T = 223\text{-}304 \text{ K}$  bei  $p = 40 \text{ Torr}$  und bei  $T = 295 \text{ K}$  im Druckbereich von  $p = 5\text{-}80 \text{ Torr N}_2$  gemessen. Die einzelnen erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten sind in der Tabelle 4.1 zusammengefaßt. Die Ergebnisse der druckabhängigen Messungen sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Wie aus der Abbildung 4.4 zu erkennen ist, zeigen die Daten keinen signifikanten Druckeffekt. Als Ergebnis läßt sich für  $T = 295 \text{ K}$  somit für die Reaktion von *tert*-Butoxy mit NO folgende Geschwindigkeitskonstante angeben:

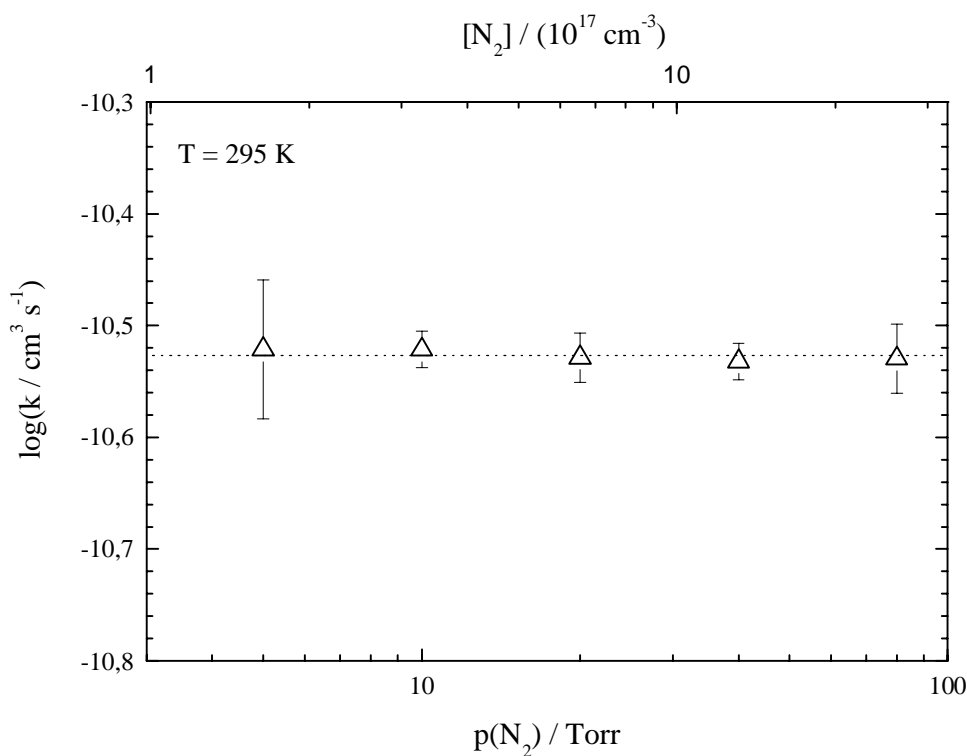
$$k_{\text{NO}, 295 \text{ K}} = (2,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad (5\text{-}80 \text{ Torr})$$

Die Abbildung 4.5 zeigt die entsprechende Arrhenius-Auftragung, aus der mit Hilfe der linearen Regression folgender Ausdruck erhalten werden konnte:

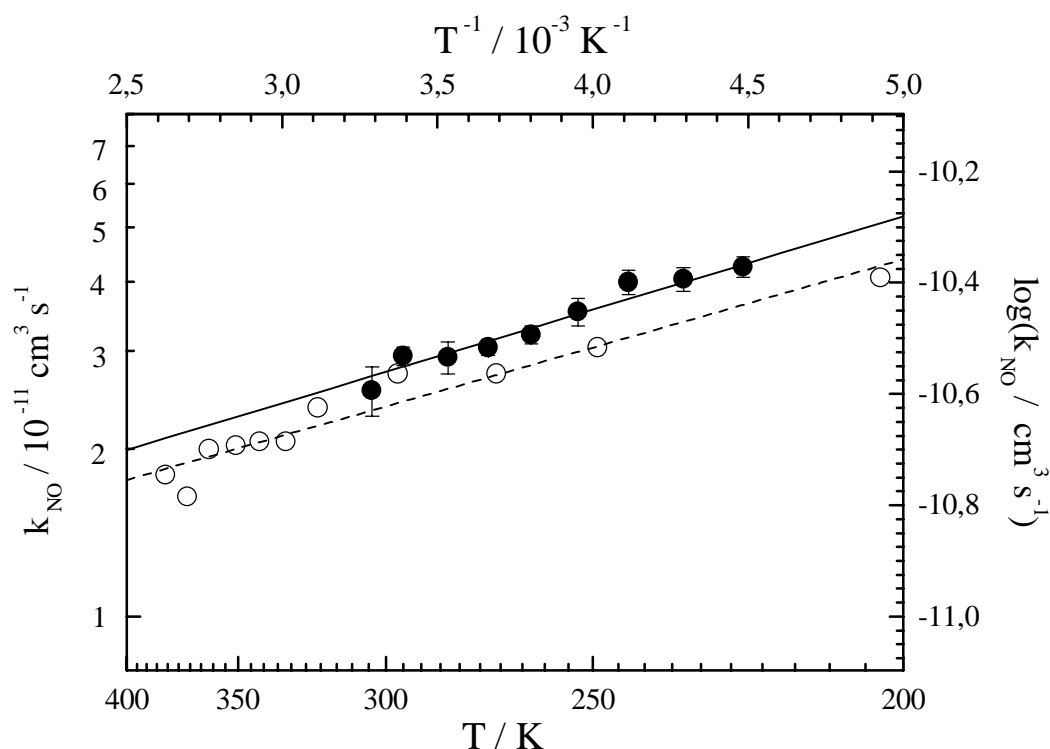
$$k_{\text{NO}} = (7,6 \pm 1,2) \cdot 10^{-12} \cdot \exp\left[\frac{(3,2 \pm 0,8) \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right] \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

**Tabelle 4.1:** Zusammenfassung der Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion: *tert*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O + NO → Produkte für verschiedene Temperaturen, Badgas: N<sub>2</sub>, p = 40 Torr.

T / K	k <sub>NO</sub> / (10 <sup>-11</sup> cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )
223	4.25 ± 0.18
233	4.04 ± 0.20
243	3.99 ± 0.20
253	3.53 ± 0.20
263	3.21 ± 0.12
273	3.05 ± 0.10
283	2.92 ± 0.19
295	2.94 ± 0.11
304	2.55 ± 0.26



**Abbildung 4.4:** Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung für die Reaktion *tert*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O + NO → Produkte vom Gesamtdruck. T = 295 K, [*tert*-(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>2</sub>] = 2 · 10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup>, [*tert*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O ( $\tilde{X}$ )]<sub>i</sub> ≈ 8 · 10<sup>11</sup> cm<sup>-3</sup>.



**Abbildung 4.5:** Arrhenius-Darstellung der bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion  $tert\text{-C}_4\text{H}_9\text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{Produkte}$ ,  $p_{\text{tot}} = 40$  Torr ( $\text{N}_2$ ); ●: diese Arbeit, ○: *Blitz et al.* [1999].

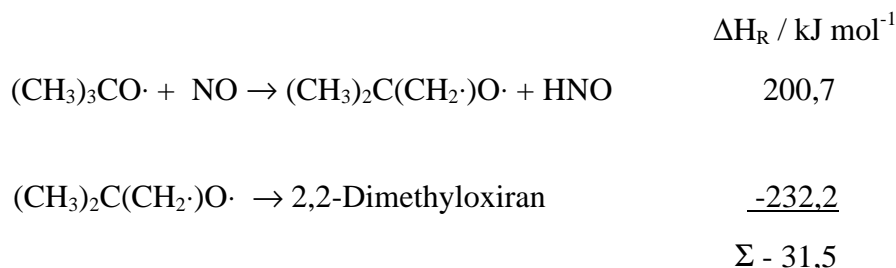
*Blitz et al.* [1999] untersuchten erst kürzlich die Kinetik der Reaktion von *tert*-Butoxy mit NO. Dabei benutzten diese Autoren ebenfalls die kombinierte Methode der Laserphotolyse / Laserinduzierte Fluoreszenz (LP/LIF) zur Analyse der Alkoxy-Radikale, wobei jedoch im Gegensatz zu dieser Arbeit *tert*-Butylnitrit als photochemische Vorläufersubstanz eingesetzt und bei 351 nm photolysiert wurde. Als Ergebnis ihrer Untersuchungen geben sie für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten im Bereich von  $T = 200\text{--}390$  K den Ausdruck von  $k_{\text{NO}} = (7,8 \pm 1,8) \cdot 10^{-12} \cdot \exp[(2,85 \pm 0,29) \text{ kJ mol}^{-1} / RT] \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  an. Die von *Blitz et al.* [1999] gemessenen Geschwindigkeitskonstanten bzw. der ermittelte Arrhenius-Ausdruck sind zusätzlich zum besseren Vergleich in die Abbildung 4.5 aufgenommen, wobei sich eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Arbeit zeigt. Eine Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten konnte im Bereich von  $p(\text{He}) = 70\text{--}600$  Torr nicht gefunden werden, was ebenfalls mit den Ergebnissen dieser Arbeit konsistent ist.



Die Reaktion primärer und sekundärer Alkoxy-Radikale mit NO kann generell über zwei Reaktionswege ablaufen. Zum einen besteht die Möglichkeit der Addition von NO und zum anderen die Abstraktion eines  $\alpha$ -Wasserstoffatoms unter Bildung von HNO und eines Aldehyds bzw. eines Ketons. Für das tertiäre Butoxy-Radikale ist aufgrund des Fehlens des  $\alpha$ -Wasserstoffatoms der zweite Reaktionskanal ausgeschlossen, so daß die Addition von NO nach:



als Hauptreaktionskanal angesehen werden kann. Die Abstraktion eines  $\beta$ -Wasserstoffatoms durch NO unter eventueller Bildung eines Oxirans nach:



ist stark endotherm, falls intermediär ein Biradikal gebildet werden sollte. Thermodynamisch zugänglich wird die Bildung des Oxirans dennoch in einer konzertierten Reaktion. Die Abstraktion eines  $\beta$ -Wasserstoffatoms sollte aber mit einer positiven Aktivierungsenergie verbunden sein, die durch die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit nicht bestätigt werden kann. Dennoch kann die Abstraktion des  $\beta$ -Wasserstoffatoms nur vollständig ausgeschlossen werden, falls HNO als Reaktionsprodukt nicht detektiert werden kann, was aber in den Experimenten dieser Arbeit nicht versucht wurde.

Die leichte negative Temperaturabhängigkeit der Kinetik der Reaktion der *tert*-Butoxy-Radikale mit NO ist charakteristisch für Rekombinationsreaktionen. Die Stoßkomplexe, die mit höherer innerer Energie, also bei höherer Temperatur, gebildet werden, re-dissoziieren mit höherer Wahrscheinlichkeit, als daß sie durch Stöße stabilisiert werden, was die beobachtete negative Temperaturabhängigkeit bedingt [Pilling *et al.*, 1995].

Das Fehlen jeglicher Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten bei Zimmertemperatur ist konsistent mit den Ergebnissen früherer direkter kinetischer Untersuchungen an den kleineren Alkoxy-Radikalen. Die Tabelle 4.2 faßt die Ergebnisse früherer direkter Untersuchungen zur Kinetik der Reaktion der kleineren Alkoxy-Radikalen mit NO zusammen.

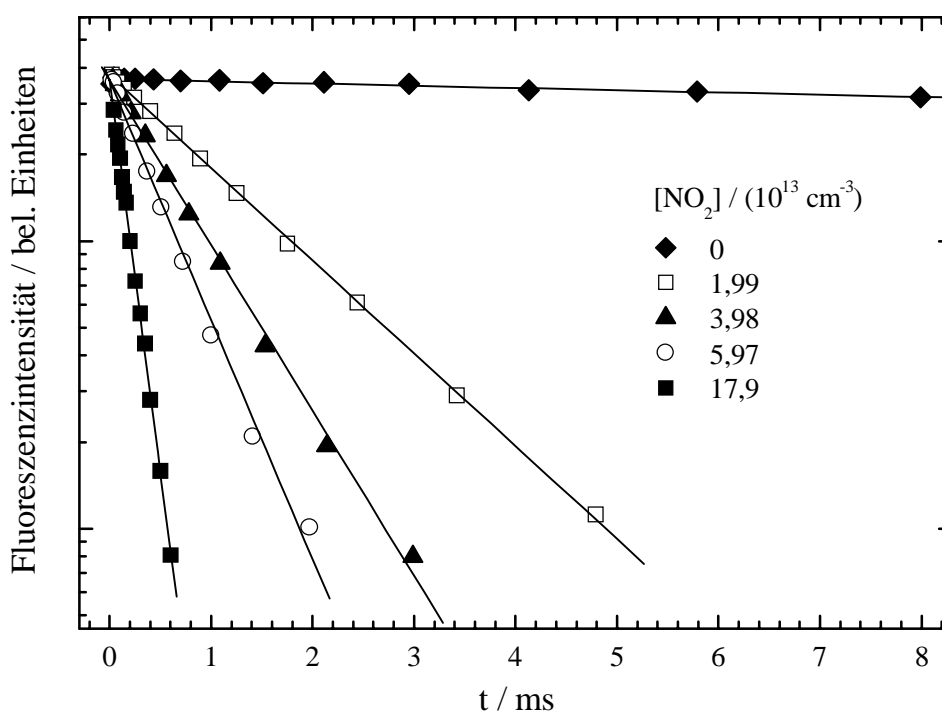
**Tabelle 4.2:** Arrhenius-Parameter und Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von kleineren Alkoxy-Radikalen mit NO bei Zimmertemperatur ( $k_{295}$ ) aus bisher publizierten direkten kinetischen Untersuchungen per LP/LIF und Vergleich mit dieser Arbeit bzw. Vorhersagen aus Struktur-Aktivitäts-Relationen (SAR).

Radikal	T-Bereich / K	A / ( $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ )	$E_a$ / ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$k_{295}^\infty$ / ( $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ )	Referenz
CH <sub>3</sub> O	296-573	—	—	$3.6 \pm 1$	<i>Frost et al.</i> [1990]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	286-388	$2.0 \pm 0.7$	$-0.6 \pm 0.4$	3.88	<i>Fittschen et al.</i> [1999]
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	289-380	$1.2 \pm 0.2$	$-2.9 \pm 0.4$	3.98	<i>Fittschen et al.</i> [1999]
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	286-389	$0.89 \pm 0.02$	$-3.3 \pm 0.5$	3.3	<i>Fittschen et al.</i> [1999]
	295-378	$1.22 \pm 0.28$	$-2.59 \pm 0.59$	$3.28 \pm 0.07$	<i>Balla et al.</i> [1985]
<i>tert</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	223-305	$0.76 \pm 0.12$	$-3.2 \pm 0.8$	$2.94 \pm 0.11$	diese Arbeit
	200-390	$0.78 \pm 0.18$	$-2.85 \pm 0.29$	2.5	<i>Blitz et al.</i> [1999]
Alle (SAR)	—	2.3	-1.25	3.8	<i>Atkinson</i> [1997a]

Außer für das Methoxy-Radikal konnte in den früheren Studien keine Druckabhängigkeit der Reaktion der kleineren Alkoxy-Radikale mit NO oberhalb von 15 mbar gefunden werden. Die negative Temperaturabhängigkeit scheint zumindest tendenziell mit zunehmender Größe des Alkoxy-Radikals anzuwachsen. *Atkinson* [1997a] sagt für die Reaktion aller Alkoxy-Radikale mit NO im Rahmen der von ihm entwickelten SAR, welche auf relativen kinetischen Daten für die Radikale Methoxy, Ethoxy, iso-Propoxy, *tert*-Butoxy und *tert*-Amyloxy [*Batt*, 1987] basiert, eine kleinere Aktivierungsenergie aber dafür einen höheren A-Faktor für die Reaktion von *tert*-Butoxy mit NO voraus. Als Konsequenz ist die gemessene Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion höher als die von *Atkinson* [1997a] vorhergesagte.

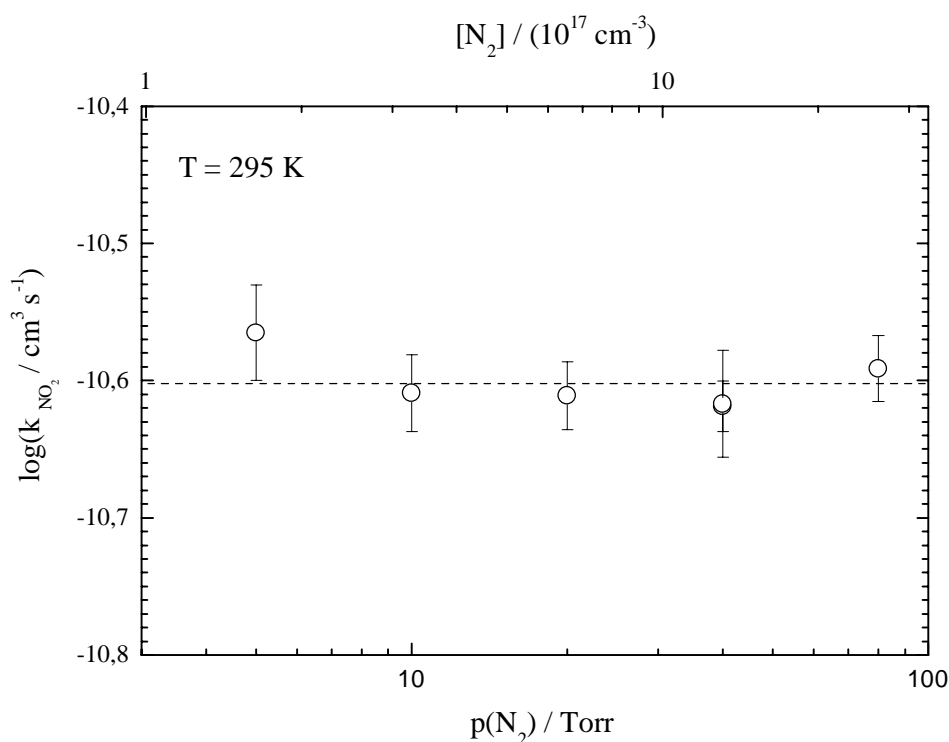
#### 4.1.2 Die Reaktion $tert\text{-C}_4\text{H}_9\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{Produkte}$

Die Untersuchung der Kinetik der Reaktion von *tert*-Butoxy mit  $\text{NO}_2$  erfolgte vollkommen analog zur Reaktion von *tert*-Buotxy mit  $\text{NO}$ . Die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für diese Reaktion wurden, wie im vorangehenden Kapitel beschrieben, ermittelt. In allen Fällen konnte ein mono-exponentieller Abfall der Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit zwischen Excimer- und Farbstofflaser beobachtet werden. Typische Fluoreszenzabklingkurven bei  $T=243\text{ K}$  sind in Abbildung 4.6 gezeigt. Die  $\text{NO}_2$ -Konzentration wurde bei diesen Experimenten im Bereich  $(0-2) \cdot 10^{14}\text{ cm}^{-3}$  variiert, wobei Stickstoff als Badgas verwendet wurde. Die Anfangskonzentration der *tert*-Butoxy-Radikale kann mit  $8 \cdot 10^{11}\text{ cm}^{-3}$  abgeschätzt werden.



**Abbildung 4.6:** Typische logarithmierte Abklingkurven des *tert*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$  nach der 248 nm Photolyse von  $2 \cdot 10^{14}\text{ cm}^{-3}$  Di-*tert*-Butylperoxid in Anwesenheit von 40 Torr Stickstoff und verschiedenen  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen bei 243 K. [*tert*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$ ] $_i \approx 8 \cdot 10^{11}\text{ cm}^{-3}$ .

Für die druckabhängigen Messungen der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von *tert*-Butoxy mit  $\text{NO}_2$  bei  $T = 295\text{ K}$  wurde der Gesamtdruck im Intervall zwischen 5 und 80 Torr variiert. Die Abbildung 4.7 faßt die Ergebnisse dieser druckabhängigen Messungen zusammen.



**Abbildung 4.7:** Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung für die Reaktion  $\text{tert-C}_4\text{H}_9\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{Produkte}$  vom Gesamtdruck.  $T = 295 \text{ K}$ ,  $[\text{tert-C}_4\text{H}_9\text{O}]_0 = 2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ,  $[\text{tert-C}_4\text{H}_9\text{O}(\tilde{\text{X}})]_i \approx 8 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ .

Eine signifikante Druckabhängigkeit konnte nicht beobachtet werden. Daher läßt sich folgende Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion von *tert*-Butoxy mit  $\text{NO}_2$  bei Zimmertemperatur  $T = 295 \text{ K}$  angeben:

$$k_{\text{NO}_2, 295\text{K}} = (2,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad (5\text{-}80 \text{ Torr})$$

Zusätzlich wurden Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von *tert*-Butoxy mit  $\text{NO}$  im Temperaturbereich von  $T = 223\text{-}304 \text{ K}$  bei  $p = 40 \text{ Torr}$  gemessen. Dabei mußte bei tiefen Temperaturen die Dimerisierung von  $\text{NO}_2$  zu  $\text{N}_2\text{O}_4$  berücksichtigt werden und die aus den Gasflüssen berechnete  $\text{NO}_2$ -Konzentration um das  $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ -Gleichgewicht korrigiert werden.

Die tatsächliche, um das Dimerisierungsgleichgewicht korrigierte  $\text{NO}_2$ -Konzentration in der Reaktionszelle wurde nach folgender Gleichung berechnet:

$$[\text{NO}_2] = \frac{\left(\sqrt{8[\text{NO}_2]_0 K_{\text{eq}} + 1}\right) - 1}{4 K_{\text{eq}}} \quad (4.1)$$

$[\text{NO}_2]$ : Tatsächliche  $\text{NO}_2$ -Konzentration in der Reaktionszelle bei tiefen Temperaturen

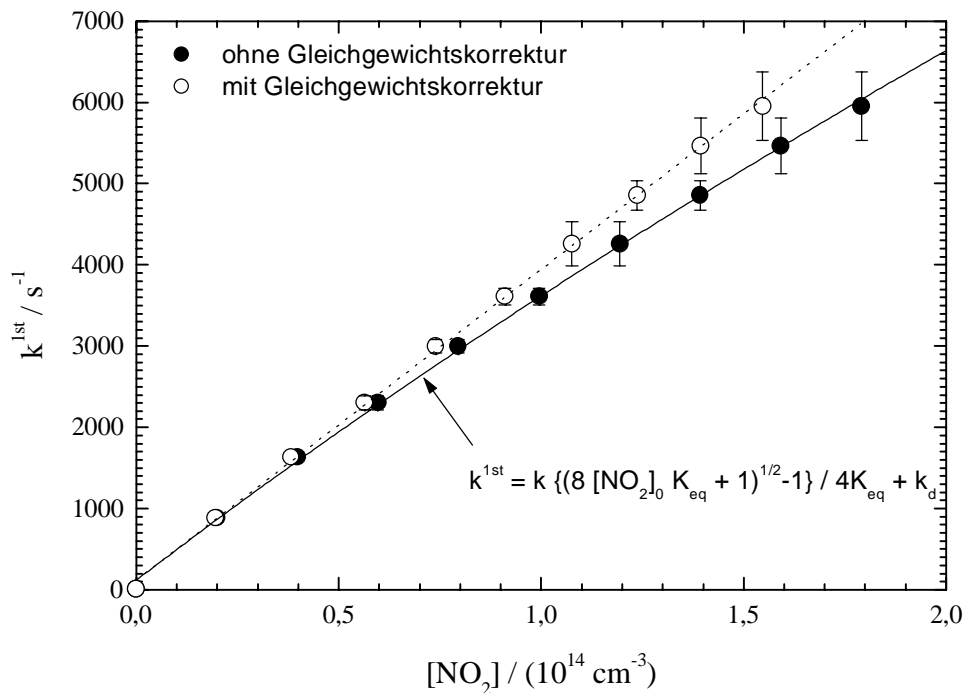
$[\text{NO}_2]_0$ : Aus den Gasflüssen berechnete  $\text{NO}_2$ -Konzentration

$K_{\text{eq}}$ : Gleichgewichtskonstante für die  $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ -Dimerisierung aus *DeMore et al.* [1997]

Um zu überprüfen, ob die strömenden Gasmischungen genug Zeit hatten, um zu equilibrieren, wurde die lineare Gasgeschwindigkeit im Bereich von  $5\text{-}15 \text{ cm s}^{-1}$  variiert. Es konnte keine Abhängigkeit der gemessenen Geschwindigkeitskonstante *pseudo*-1. Ordnung von der linearen Gasgeschwindigkeit beobachtet werden, selbst bei hohen  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen und tiefen Temperaturen.

Die Abbildung 4.8 verdeutlicht den Effekt des Dimerisierungsgleichgewichtes auf die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten *pseudo*-1. Ordnung. In Abbildung 4.8 stellen die ausgefüllten Kreise die Verlustkonstante 1. Ordnung der *tert*-Butoxy in Abhängigkeit von  $[\text{NO}_2]_0$  dar. Die nicht ausgefüllten Kreise repräsentieren hingegen die Geschwindigkeitskonstante *pseudo*-1. Ordnung in Abhängigkeit von der nach obiger Gleichung korrigierten  $\text{NO}_2$ -Konzentration. Es zeigt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstante *pseudo*-1. Ordnung und der korrigierten  $\text{NO}_2$ -Konzentration. Daraus läßt sich folglich schließen, daß 1.)  $\text{N}_2\text{O}_4$  vernachlässigbar langsam mit *tert*-Butoxy-Radikalen reagiert und 2.) die aufgrund des  $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ -Dimerisierungsgleichgewichtes notwendige Korrektur recht genau durchgeführt werden kann, da andernfalls selbst nach dieser Korrektur eine nichtlineare Abhängigkeit zu erwarten wäre.

Es soll an dieser Stelle daraufhingewiesen werden, daß diese Korrektur ausschließlich für die Temperaturen  $T = 223$  und  $233 \text{ K}$  durchgeführt werden mußte.

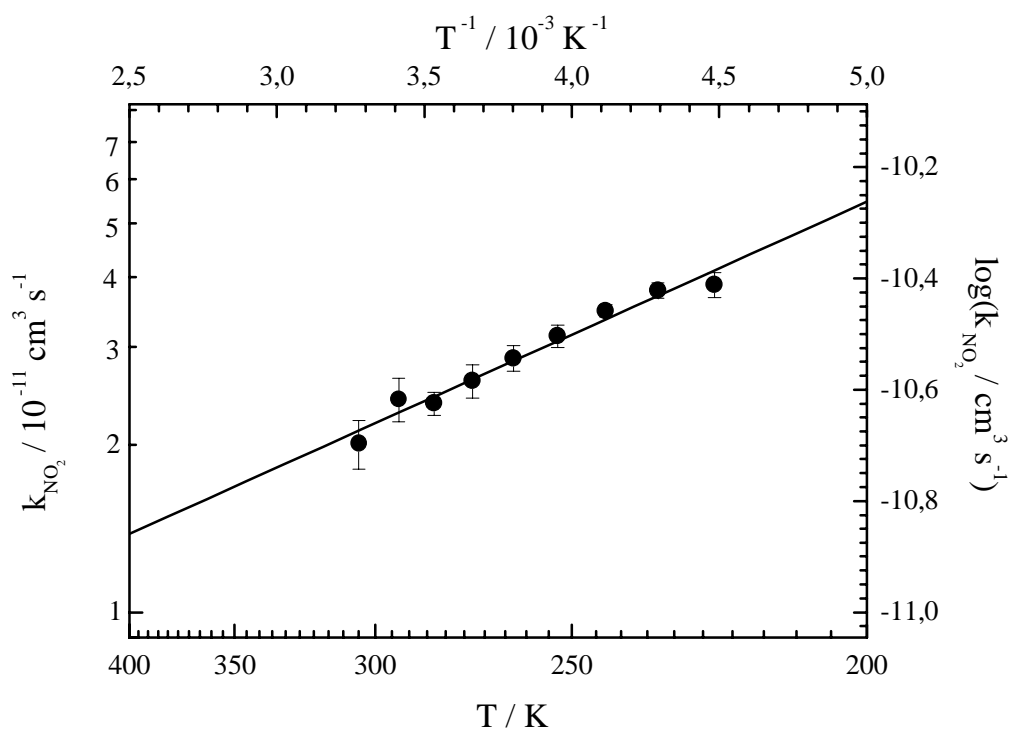


**Abbildung 4.8:** Effekt des  $\text{NO}_2\text{-N}_2\text{O}_4$ -Gleichgewichtes auf die Geschwindigkeitskonstante *pseudo*-1. Ordnung des *tert*-Butoxy-Verlustes bei  $T = 223$  K. Ausgefüllte Kreise stellen  $k^{1st}$  gegen die aus dem Gasfluß berechnete  $\text{NO}_2$ -Konzentration  $[\text{NO}_2]_0$  dar (ohne Gleichgewichtskorrektur). Nicht ausgefüllte Kreise repräsentieren  $k^{1st}$  gegen die  $\text{NO}_2$ -Konzentration im Reaktor nach Berücksichtigung des Dimerisierungsgleichgewichtes  $[\text{NO}_2]$ . Die durchgezogene Linie ist ein nichtlinearer Fit der Meßpunkte an die in der Abbildung gezeigte Gleichung.

Eine zusätzliche zu berücksichtigende Fehlerquelle ist die Reaktion des *tert*-Butoxy-Radikals mit den Photolyseprodukten des  $\text{NO}_2$  ( $\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ). Das Absorptionsspektrum von  $\text{NO}_2$  weist ein Minimum bei der Photolysenwellenlänge von  $\lambda = 248$  nm ( $\sigma \approx 1,8 \cdot 10^{-20}$   $\text{cm}^2$ , Schneider *et al.* [1987]) auf. Mit einer maximalen  $\text{NO}_2$ -Konzentration von  $2 \cdot 10^{14}$   $\text{cm}^{-3}$  und einer Fluenz des Excimerlasers von  $< 70$   $\text{mJ cm}^{-2}$  läßt sich eine Konzentration der Photolyseprodukte von  $[\text{NO}] = [\text{O}] = 3 \cdot 10^{11}$   $\text{cm}^{-3}$  abschätzen. Die Sauerstoffatome konvertieren schnell  $\text{NO}_2$  in  $\text{NO}$ , so daß die resultierende  $\text{NO}$ -Konzentration in der Größenordnung von  $6 \cdot 10^{11}$   $\text{cm}^{-3}$  liegen sollte, was weniger ist als die initiale Konzentration an *tert*-Butoxy-Radikalen.

**Tabelle 4.3:** Zusammenfassung der Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion: *tert*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O + NO<sub>2</sub> → Produkte für verschiedene Temperaturen, Badgas: N<sub>2</sub>, p = 40 Torr.

T / K	$k_{\text{NO}_2} / (10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1})$
223	$3.88 \pm 0.20$
233	$3.79 \pm 0.12$
243	$3.48 \pm 0.10$
253	$3.13 \pm 0.14$
263	$2.86 \pm 0.15$
273	$2.61 \pm 0.18$
283	$2.37 \pm 0.11$
295	$2.42 \pm 0.11$
305	$2.01 \pm 0.22$



**Abbildung 4.9:** Arrhenius-Darstellung der bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion *tert*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O + NO<sub>2</sub> → Produkte,  $p_{\text{tot}} = 40 \text{ Torr (N}_2\text{)}$ .

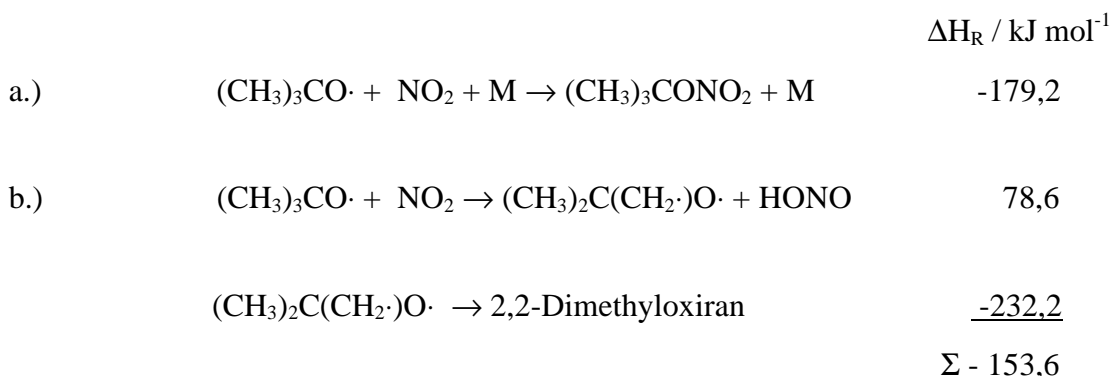
Um eine eventuell durch die NO<sub>2</sub>-Photolyseprodukte hervorgerufene sekundäre Chemie vollständig auszuschließen, wurde die Fluenz des Excimerlasers variiert. Ein Einfluß auf die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten konnte jedoch nicht beobachtet werden.

Die Abbildung 4.9 zeigt die entsprechende Arrhenius-Auftragung, aus der mit Hilfe der linearen Regression folgender Ausdruck für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion *tert*-Butoxy + NO<sub>2</sub> erhalten werden konnte:

$$k_{\text{NO}_2} = (3,5 \pm 1,2) \cdot 10^{-12} \cdot \exp\left[\frac{(4,6 \pm 0,7) \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right] \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Die einzelnen gemessenen Geschwindigkeitskonstanten sind in der Tabelle 4.3 zusammengefaßt. Wie im Falle der Reaktion von *tert*-Butoxy mit NO wird eine leichte negative Temperaturabhängigkeit der Reaktion beobachtet, was charakteristisch für Rekombinationsprozesse ist, jedoch keine Druckabhängigkeit. Ein Vergleich mit Literaturdaten ist nicht möglich, da nach derzeitigem Wissensstand die vorliegende Arbeit die einzige direkte kinetische Untersuchung ist, in der die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von *tert*-Butoxy mit NO<sub>2</sub> bestimmt wurde.

Für die Reaktion von *tert*-Butoxy-Radikalen mit NO<sub>2</sub> lassen sich generell zwei verschiedene Reaktionskanäle formulieren: a.) Addition von NO<sub>2</sub> und b.) Abstraktion eines β-Wasserstoffatoms nach:



In Analogie zur Diskussion der Reaktion von *tert*-Butoxy-Radikalen mit NO kann auch in diesem Falle davon ausgegangen werden, daß der Additionskanal a.) unter Bildung des entsprechenden Alkylnitrats den Hauptreaktionskanal bildet. Der Reaktionskanal b.) unter Bildung



von HONO wird nur im Falle einer konzertierten Reaktion thermochemisch zugänglich. Versuche zum Nachweis des Reaktionsproduktes HONO wurden jedoch nicht unternommen.

Die Tabelle 4.4 faßt die Ergebnisse der früheren direkten Untersuchungen der Reaktion der kleineren Alkoxy-Radikale mit NO<sub>2</sub> zusammen. Mit Ausnahme des Methoxy-Radikals wird für alle anderen Alkoxy-Radikale der Hochdruckgrenzwert der Geschwindigkeitskonstante weit unter 15 mbar erreicht. Folglich ist das Fehlen der Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von *tert*-Butoxy mit NO<sub>2</sub> bei Zimmertemperatur vollkommen konsistent mit den Ergebnissen früherer kinetischer Studien an kleineren Alkoxy-Radikalen.

Die Informationen zur Temperaturabhängigkeit der Reaktion der Alkoxy-Radikale mit NO<sub>2</sub>, welche in direkten kinetischen Untersuchungen erhalten wurden und in der Literatur zugänglich sind, sind äußerst begrenzt. Nur *Balla et al.* [1985] geben für die Reaktion von iso-Propoxy mit NO<sub>2</sub> in ihrer Publikation einen Arrhenius-Ausdruck an. Die Autoren jener Arbeit beobachteten eine Abhängigkeit der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten von der eingestrahlten Photolyselaserfluenz, welche sie durch die Reaktion des durch die 351 nm Photolyse von iso-Propylnitrit generierten iso-Propoxy mit O(<sup>3</sup>P) aus der NO<sub>2</sub>-Photolyse erklärten.

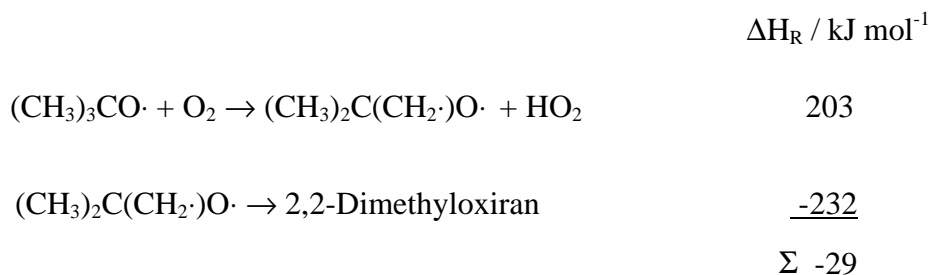
**Tabelle 4.4:** Arrhenius-Parameter und Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von kleineren Alkoxy-Radikalen mit NO<sub>2</sub> bei Zimmertemperatur ( $k_{295}$ ) aus bisher publizierten direkten kinetischen Untersuchungen per LP/LIF und Vergleich mit dieser Arbeit bzw. Vorhersagen aus Struktur-Aktivitäts-Relationen (SAR).

Radikal	T-Bereich / K	A / (10 <sup>-11</sup> cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	E <sub>a</sub> / (kJ mol <sup>-1</sup> )	k <sup>∞</sup> <sub>295</sub> / (10 <sup>-11</sup> cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	Referenz
CH <sub>3</sub> O	295, 390	—	—	2,0 ± 0,4	<i>Frost et al.</i> [1990]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	295	—	—	2,8 ± 0,3	<i>Frost et al.</i> [1990]
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	295	—	—	3,6 ± 0,4	<i>Mund et al.</i> [1998]
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	295	—	—	3,3 ± 0,3	<i>Mund et al.</i> [1998]
	295-378	1,48 ± 0,76	-2,18 ± 1,34	3,68 ± 0,16	<i>Balla et al.</i> [1985]
<i>tert</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	223-305	0,35 ± 0,12	-4,6 ± 0,7	2,42 ± 0,11	diese Arbeit
Alle (SAR)	—	2.3	-1.25	3.8	<i>Atkinson</i> [1997a]

Der von *Balla et al.* [1985] angegebene Arrhenius-Ausdruck wurde daher aus Extrapolationen der beobachteten Geschwindigkeitskonstanten gegen die Laserfluenz von null bei nur drei verschiedenen Temperaturen im Bereich von 295-384 K gewonnen. Verglichen mit dem iso-Propoxy-Radikal scheint auch, wie im Falle der Reaktion mit NO, die negative Temperaturabhängigkeit für die Reaktion von *tert*-Butoxy mit NO<sub>2</sub> anzuwachsen. *Atkinson* [1997a] sagt für die Reaktion aller Alkoxy-Radikale mit NO<sub>2</sub> im Rahmen der von ihm entwickelten SAR, welche auf relativen kinetischen Daten für die Radikale Methoxy, Ethoxy, iso-Propoxy, *tert*-Butoxy und *tert*-Amyloxy [*Batt*, 1987] basiert und auch in Tabelle 4.4 aufgenommen ist, eine kleinere Aktivierungsenergie aber dafür einen höheren A-Faktor für die Reaktion von *tert*-Butoxy mit NO<sub>2</sub> voraus. Als Konsequenz ist die gemessene Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion größer als die von *Atkinson* [1997a] vorhergesagte. Würde dieser Trend für höhere Alkoxy-Radikale fortgesetzt werden, so würden *Atkinson's* [1997a] Empfehlungen zu einer Überschätzung der Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion mit NO<sub>2</sub> bei tatsächlichen Umweltbedingungen in der Troposphäre gerade für größere Alkoxy-Radikale führen.

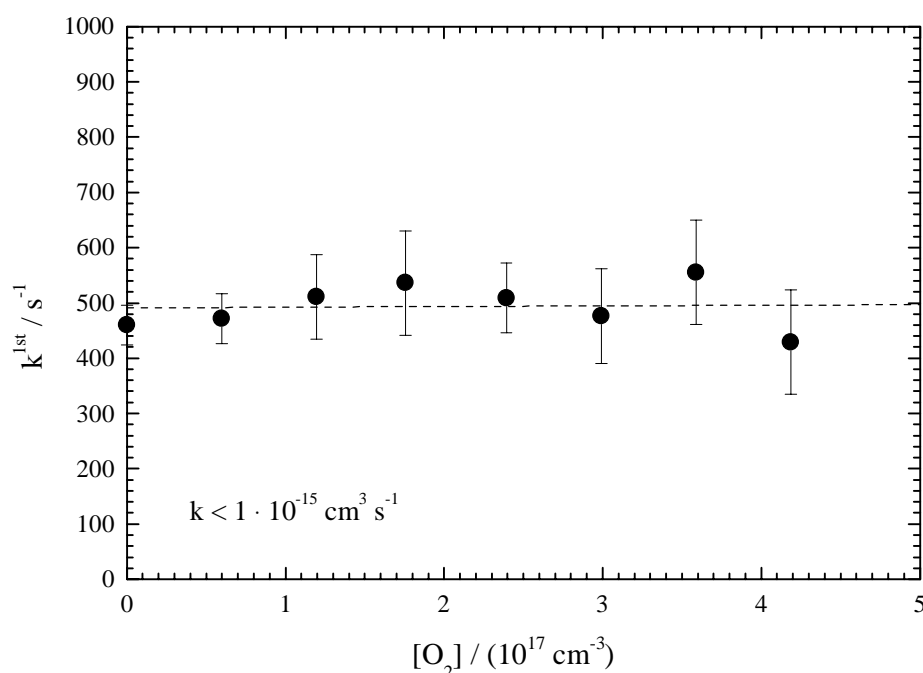
#### 4.1.3 Die Reaktion *tert*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O + O<sub>2</sub> → Produkte

Anders als bei den primären und sekundären Alkoxy-Radikalen ist eine Abstraktion von α-Wasserstoffatomen durch O<sub>2</sub> unter Bildung von HO<sub>2</sub> und einer Carbonyl-Komponente im *tert*-Butoxy-System nicht möglich. Die Abstraktion eines β-Wasserstoffatoms führt zu der Bildung eines Bi-Radikals, welches sich anschließend in ein Oxiran umlagern könnte:



Die Bildung von 2,2-Dimethyloxiran ist thermochemisch nur möglich, falls diese Reaktion konzertiert stattfindet. Es ist daher zu erwarten, daß die β-Abstraktion sehr langsam erfolgt. Dennoch wurde der Versuch unternommen, die Geschwindigkeitskonstante für diese Reaktion zu messen, zumal Sauerstoff als eine Hauptkomponente der Atmosphäre einen wichtigen Reaktionspartner für das *tert*-Butoxy Radikal darstellt.

Die Messung der Geschwindigkeitskonstanten von *tert*-Butoxy mit Sauerstoff ist mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft. Zum einen ist die Geschwindigkeitskonstante für diese Reaktion schon für primäre und sekundäre Alkoxy-Radikale bei Zimmertemperatur mit  $\approx 1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  recht klein, so daß zur signifikanten Verkürzung der Lebensdauer bzw. der reziproken Geschwindigkeitskonstanten *pseudo*-1.Ordnung  $1/k^{1\text{st}}$  der *tert*-Butoxy-Radikale hohe Sauerstoffkonzentrationen bzw.- partialdrücke eingesetzt werden sollten. Sauerstoff ist aber für alle elektronisch angeregten Alkoxy-Radikale ein sehr effizientes Löschgas der Alkoxy-Fluoreszenz [Lin *et al.*, 1988], was eine rapide Verschlechterung des Signal/Rausch-Verhältnisses mit zunehmender  $\text{O}_2$ -Konzentration zur Folge hat. Der bei den Messungen maximal eingestellte Sauerstoffpartialdruck von 13 Torr ist daher als entsprechender Kompromiß anzusehen. Die  $\text{O}_2$ -Konzentration wurde bei diesen Experimenten im Bereich  $(0,4,1) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  variiert, wobei Stickstoff als Badgas verwendet wurde. Die *tert*-Butoxy-Konzentrations-Zeit-Profile zeigten alle rein exponentielles Verhalten und wurden gemäß *pseudo*-1.Ordnung ausgewertet. Die Anfangskonzentration der *tert*-Butoxy-Radikale kann mit  $1,2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  abgeschätzt werden.



**Abbildung 4.10:** Auftragung der ermittelten Geschwindigkeitkonstanten *pseudo*-erster Ordnung der Reaktion  $\text{tert-C}_4\text{H}_9\text{O} + \text{O}_2$  gegen die  $\text{O}_2$ -Konzentration bei  $T = 295 \text{ K}$ . Badgas:  $\text{N}_2$ ,  $p = 40 \text{ Torr}$ ,  $[\text{tert}-(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2]_0 = 6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ,  $[\text{tert-C}_4\text{H}_9\text{O}]_i \approx 1,2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .

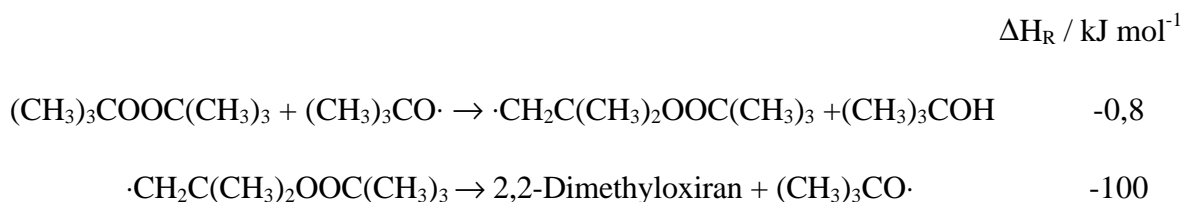
Wie in Abbildung 4.10 zu sehen ist, führt die Zugabe von Sauerstoff bis zu einer Konzentration von  $4,1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  zu keiner signifikanten Veränderung der Geschwindigkeitskonstanten *pseudo*-erster Ordnung. Aus diesem Grunde kann unter Berücksichtigung der Meßungengenauigkeiten hier nur eine obere Grenze für die Geschwindigkeitskonstante von *tert*-Butoxy + O<sub>2</sub> bei Zimmertemperatur angegeben werden:

$$k_{\text{tert-Butoxy}+\text{O}_2}^{295\text{K}} < 1 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Ein Vergleich mit bereits zuvor gemessenen Geschwindigkeitskonstanten ist nicht möglich, da entsprechende Daten in der Literatur nicht zur Verfügung stehen.

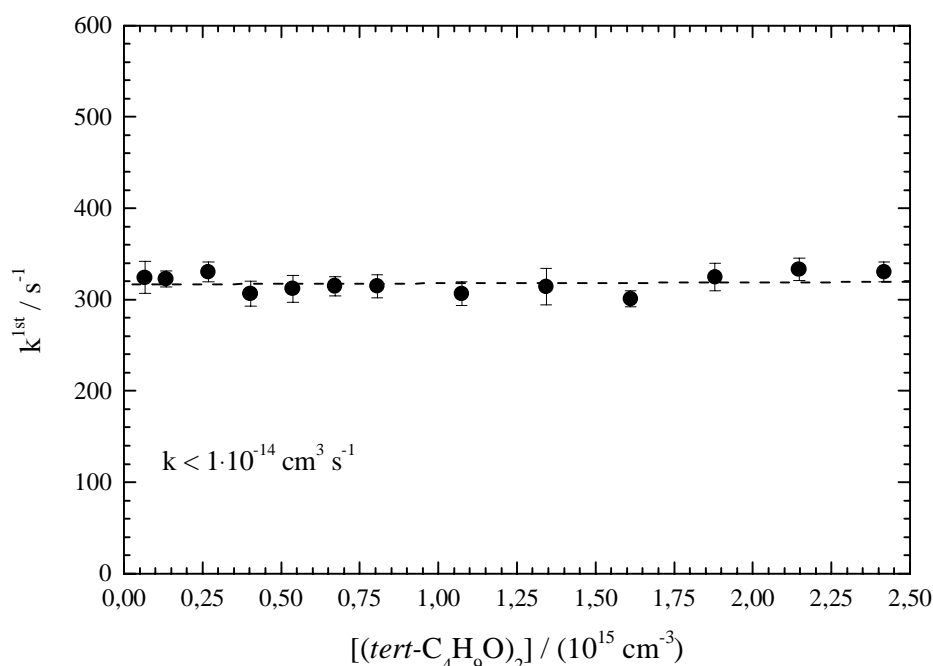
#### 4.1.4 Die Reaktion *tert*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O + Di-*tert*-Butylperoxid → Produkte

Die Reaktion von *tert*-Butoxy-Radikalen mit Di-*tert*-Butylperoxid wurde im Hinblick auf die Interpretation der kinetischen Untersuchungen zum unimolekularen Zerfall von *tert*-Butoxy bestimmt. Bisher gibt es bezüglich dieser Reaktion für die Gasphase keine publizierten Daten. Es ist jedoch bekannt, daß das *tert*-Butoxy-Radikal in der flüssigen Phase langsam ( $\leq 5 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) ein Wasserstoffatom von dem Di-Alkylperoxid abstrahiert [Heicklen, 1988; Weber *et al.*, 1999]. Das entstehende Radikal  $\cdot\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OOC}(\text{CH}_3)_3$  könnte dann theoretisch anschließend in das 2,2-Dimethyloxiran und wiederum in ein *tert*-Butoxy-Radikal fragmentieren:



Die Messungen wurden unter Bedingungen *pseudo*-1.Ordnung durchgeführt, wobei die gemessenen *tert*-Butoxy-Zeitprofile rein exponentiell abfallenden Charakter aufwiesen. Die Geschwindigkeitskonstanten *pseudo*-1.Ordnung wurden durch Logarithmieren und anschließende

lineare Regression ermittelt. Aus der Steigung der Auftragung 2.Ordnung ergibt sich die entsprechende Geschwindigkeitskonstante (siehe Abbildung 4.11).



**Abbildung 4.11:** Auftragung der ermittelten Geschwindigkeitkonstanten *pseudo*-erster Ordnung der Reaktion  $tert-C_4H_9O + tert-(C_4H_9O)_2$  gegen die  $tert-(C_4H_9O)_2$ -Konzentration bei  $T = 295 \text{ K}$ . Badgas:  $N_2$ ,  $p = 20 \text{ Torr}$ ,  $[tert-C_4H_9O]_i \leq 1,2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .

Die Konzentration an Di-*tert*-Butylperoxid wurde bei diesen Experimenten im Bereich  $(0,06-2,4) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  variiert, wobei Stickstoff als Badgas verwendet wurde. Um Probleme mit zu hohen Radikalkonzentrationen zu vermeiden, wurde im oberen Konzentrationsbereich die Photolyseleistung reziprok zur Konzentration an Di-*tert*-Butylperoxid variiert, so daß die *tert*-Butoxy-Radikalkonzentration im System nahezu konstant gehalten werden konnte. Signifikante Änderungen vom rein exponentiellen Verhalten im *tert*-Butoxy-Zeitprofil konnten auch bei großen Zeiten nicht festgestellt werden, so daß kein Indiz für eine mögliche Regeneration von *tert*-Butoxy aus dem Zerfall des aus der Wasserstoffabstraktionsreaktion gebildeten  $\cdot CH_2C(CH_3)_2OOC(CH_3)_3$ -Radikals gefunden werden konnte. Wie in Abbildung 4.11 zu erkennen ist, läßt sich für die Geschwindigkeitskonstante bei  $T = 295 \text{ K}$  nur eine obere Grenze angeben:

$$k_{tert\text{-Butoxy} + \text{Di-}tert\text{-Butylperoxid}} \leq 1 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

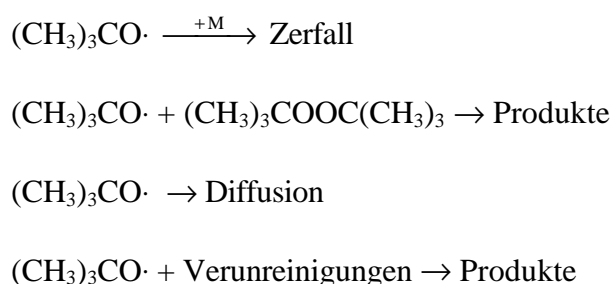
#### 4.1.5 Unimolekularer Zerfall des *tert*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O-Radikals

Im Gegensatz zu den anderen Butoxy-Radikalen, bei deren unimolekularen Reaktionen mehrere erreichbare Zerfalls- und Isomerisierungskanäle miteinander konkurrieren, weist das tertiäre Butoxy-Radikal als einzig relevante unimolekulare Reaktion ausschließlich den Zerfall über einen C-C-Bindungsbruch auf. Dieser Zerfall führt zu den Produkten Methyl und Aceton:



Eine Isomerisierung über eine 1,3-Wasserstoffverschiebung ist aufgrund der Ringspannung im 4-gliedrigen zyklischen Übergangszustand energetisch äußerst ungünstig und somit auch unwahrscheinlich.

Bei der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten des unimolekularen Zerfalls ist zu berücksichtigen, daß unter den in dieser Arbeit gewählten experimentellen Bedingungen (Bedingungen *pseudo*-1.Ordnung) der *tert*-Butoxy Konzentrationsabfall hauptsächlich durch den unimolekularen Zerfall und zu einem geringeren Ausmaß auch durch die bimolekulare Reaktion mit der photochemischen Vorläufersubstanz Di-*tert*-Butylperoxid (siehe Kapitel 4.1.4) und durch andere physikalisch-chemische Verlustprozesse, wie Diffusion aus dem Beobachtungsvolumen und Reaktion mit etwaigen Verunreinigungen, bestimmt wird:



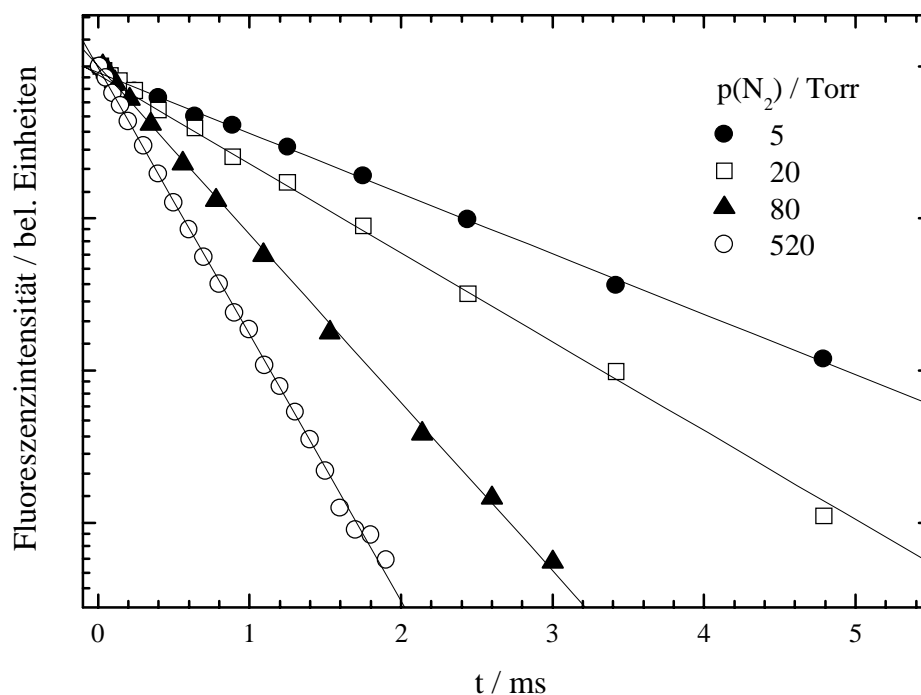
Folglich gehorcht der Konzentrationsabfall der *tert*-Butoxy-Radikale einem Geschwindigkeitsgesetz *pseudo*-1.Ordnung:

$$\frac{d[\textit{tert}\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}]}{dt} = -k_{\text{obs}}^{\text{1st}}[\textit{tert}\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}] \quad (4.2)$$

Dabei setzt sich die gesamte experimentell zu beobachtende Geschwindigkeitskonstante *pseudo*-1.Ordnung aus den folgenden Anteilen zusammen:

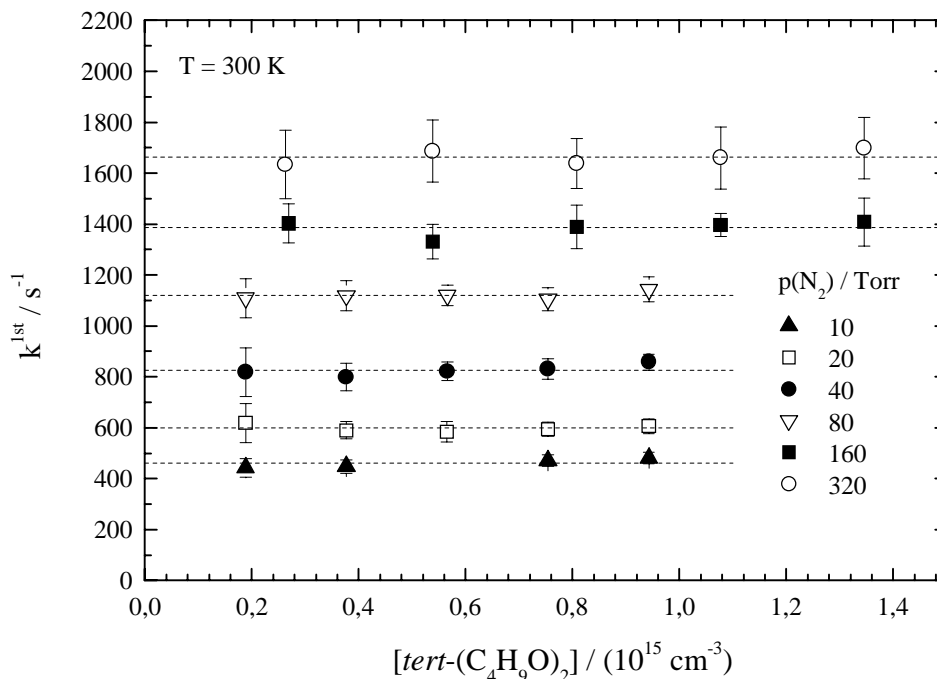
$$k_{\text{obs}}^{1\text{st}} = k_{\text{Diff}}^{1\text{st}} + k_{\text{Zerfall}}^{1\text{st}} + k_{\text{Verunr.}}^{1\text{st}} + k_{\text{Di-tert-Butylperoxid}}^{1\text{st}} [(tert\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_2] \quad (4.3)$$

Die zu beobachtende Geschwindigkeitskonstante *pseudo*-1.Ordnung  $k_{\text{obs}}^{1\text{st}}$  für das *tert*-Butoxy-Radikal wurde, wie schon bereits mehrfach zuvor beschrieben, aus den Auftragungen der logarithmierten Fluoreszenzintensität gegen die Verzögerungszeit zwischen Photolyse- und Farbstofflaserpuls erhalten. Die Abbildung 4.12 zeigt typische logarithmierte Fluoreszenzabklingkurven des *tert*-Butoxy-Radikals bei  $T = 300\text{ K}$  und verschiedenen Gesamtdrücken.



**Abbildung 4.12:** Typische logarithmierte Abklingkurven des *tert*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O nach der 248 nm Photolyse von Di-*tert*-Butylperoxid bei  $T = 300\text{ K}$  und verschiedenen Gesamtdrücken Stickstoff.  $[tert\text{-(C}_4\text{H}_9\text{O)}_2] = 0,2\text{-}1 \cdot 10^{15}\text{ cm}^{-3}$ ,  $[tert\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}]_i \leq 1 \cdot 10^{12}\text{ cm}^{-3}$ .

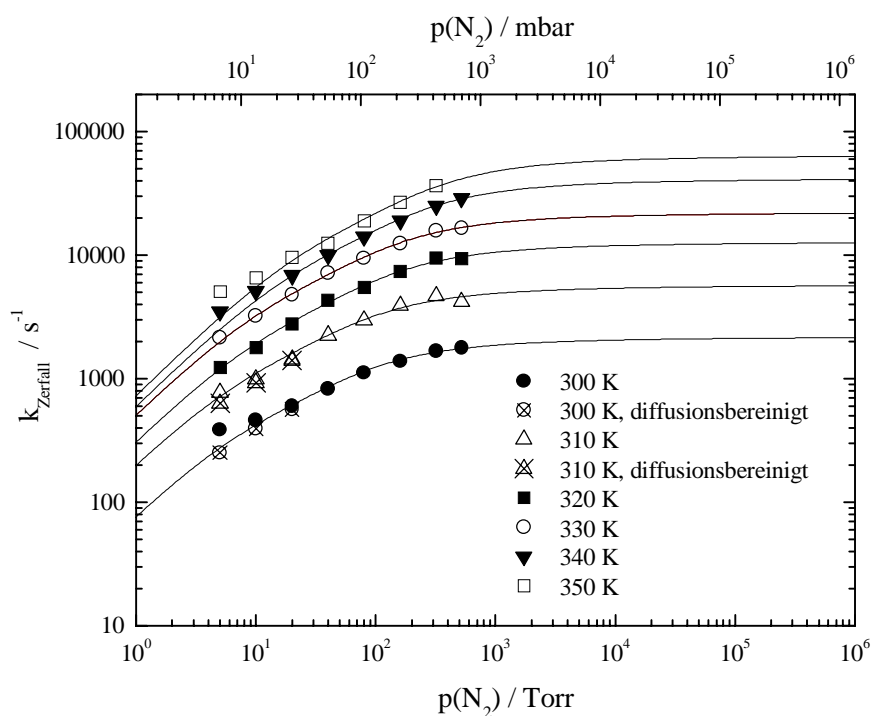
Um den Einfluß der Reaktion der *tert*-Butoxy-Radikale mit Di-*tert*-Butylperoxid und eventuellen Verunreinigungen auf die gemessenen Geschwindigkeitskonstante *pseudo*-1. Ordnung zu untersuchen, wurden Experimente mit unterschiedlichen Vorläuferkonzentrationen bei allen Drücken und Temperaturen durchgeführt. Messungen im Druckbereich von  $p = 5 - 520$  Torr und einem Temperaturbereich  $T = 300 - 350$  K wurden durchgeführt, wobei Stickstoff als Badgas zum Einsatz kam. Die Konzentration des photochemischen Vorläufers Di-*tert*-Butylperoxid wurde im Bereich  $[tert-(C_4H_9O)_2] = 0,2 - 1,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  variiert. Um Probleme mit zu hohen Radikalkonzentrationen zu vermeiden, wurde im oberen Konzentrationsbereich die Photolyseleistung reziprok zur Konzentration an Di-*tert*-Butylperoxid variiert, so daß die *tert*-Butoxy-Radikalkonzentration im System  $\leq 1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  gehalten werden konnte. Die Geschwindigkeitskonstante des unimolekularen Zerfalls  $k_{\text{Zerfall}}^{\text{1st}}$  läßt sich durch die Extrapolation der gemessenen Geschwindigkeitskonstante *pseudo*-1. Ordnung auf eine Vorläuferkonzentration von  $[tert-(C_4H_9O)_2] = 0$  ermitteln. Ein Beispiel dieser Prozedur bei  $T = 300$  K und verschiedenen Gesamtdrücken ist in Abbildung 4.13 dargestellt.



**Abbildung 4.13:** Auftragung der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten *pseudo*-erster Ordnung gegen die *tert*-(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>2</sub>-Konzentration bei  $T = 300$  K. Badgas: N<sub>2</sub>,  $[tert-C_4H_9O]_i \leq 1,2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .



Wie aus Abbildung 4.13 ersichtlich ist und nach den Ergebnissen aus dem Kapitel 4.1.4 zu erwarten war, führt die Variation der Konzentration an Di-*tert*-Butylperoxid bis  $1,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  faktisch zu keiner signifikanten Änderung der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten *pseudo*-1.Ordnung. Diese Beobachtung konnte auch bei höheren Temperaturen gemacht werden und spricht auch dafür, daß zumindest die Verunreinigungen, die in der Gasmischung des Vorläufers mitgeführt und somit auch mitdosiert werden, für die hier durchgeführten Messungen unerheblich sind. Der Anteil der Reaktion von *tert*-Butoxy mit dem photochemischen Vorläufer an  $k_{\text{obs}}^{\text{1st}}$  ist somit zu vernachlässigen. Im Gegensatz dazu läßt sich der Diffusionsanteil  $k_{\text{Diff}}^{\text{1st}}$  nicht durch eine einfache Extrapolation eliminieren, sondern die mit dem oben beschriebenen Verfahren ermittelte Geschwindigkeitskonstante des unimolekularen Zerfalls muß um diesen entsprechenden Betrag korrigiert werden.



**Abbildung 4.14:** Fall-off Kurven der Geschwindigkeitskonstanten 1.Ordnung des unimolekularen Zerfall von *tert*-Butoxy bei verschiedenen Temperaturen.

Der Diffusionsanteil sollte jedoch bei einem normalen Photolyselaserprofil (siehe Anhang 6.4) nur bei kleinen Drücken ( $D_i \propto p^{-1}$ ) und tiefen Temperaturen einen signifikanten Beitrag leisten, wenn der Zerfall des *tert*-Butoxy-Radikals langsam ist. Die Abbildung 4.14 faßt die Ergebnisse der druck- und temperaturabhängigen Messungen zusammen. Wie der Abbildung 4.14 zu ent-

nehmen ist, zeigen sich signifikante diffusionsbedingte Abweichungen vom idealen Fall-off-Verhalten nur bei den Temperaturen 300 und 310 K unterhalb von  $p = 20$  Torr. Diese wurden mit dem in Anhang 6.4 abgeleiteten Ausdruck für die diffusionsbedingte Geschwindigkeitskonste  $k_{\text{Diff}} = 2 D_i \delta$  [mit  $D_{\text{tert-Butanol, 1 atm, 295 K}} = 0,9 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ;  $\delta = 4,3 \text{ cm}^2$  für das normale Photolaserprofil mit FWHM = 0,8 cm] korrigiert. Zur analytischen Beschreibung der Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten unimolekularer Reaktionen entwickelte Troe [1983] folgenden approximativen Ausdruck:

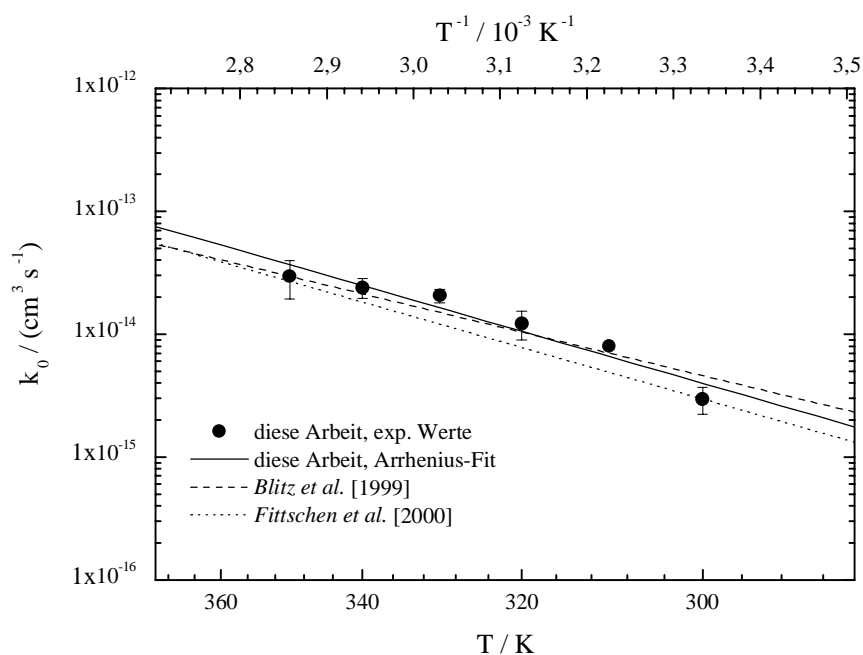
$$k_{\text{uni}}(p, T) = \frac{k_0 \times [M]}{1 + \frac{k_0 \times [M]}{k_\infty}} \times F_c \left( 1 + \left[ \log \left( \frac{k_0 \times [M]}{k_\infty} \right) \right]^2 \right)^{-1} \quad (4.4)$$

In diesem Ausdruck sind  $k_0$  und  $k_\infty$  Parameter, die den Nieder- bzw. Hochdruckgrenzbereich beschreiben. Den Mangel der einfachen Lindemann-Hinshelwood Theorie ( $F_c = 1$ ), die im „fall-off“-Bereich zu große Geschwindigkeitskonstanten liefert, behebt der  $F_c$ -Term, dessen Größe sich jedoch nur aus vollständigen RRKM-Rechnungen exakt berechnen läßt. Um gemessene Druckabhängigkeiten auch ohne Kenntnis des exakten  $F_c$ -Wertes vergleichen zu können, wird üblicherweise  $F_c = 0,6$  gesetzt [DeMore *et al.*, 1997].

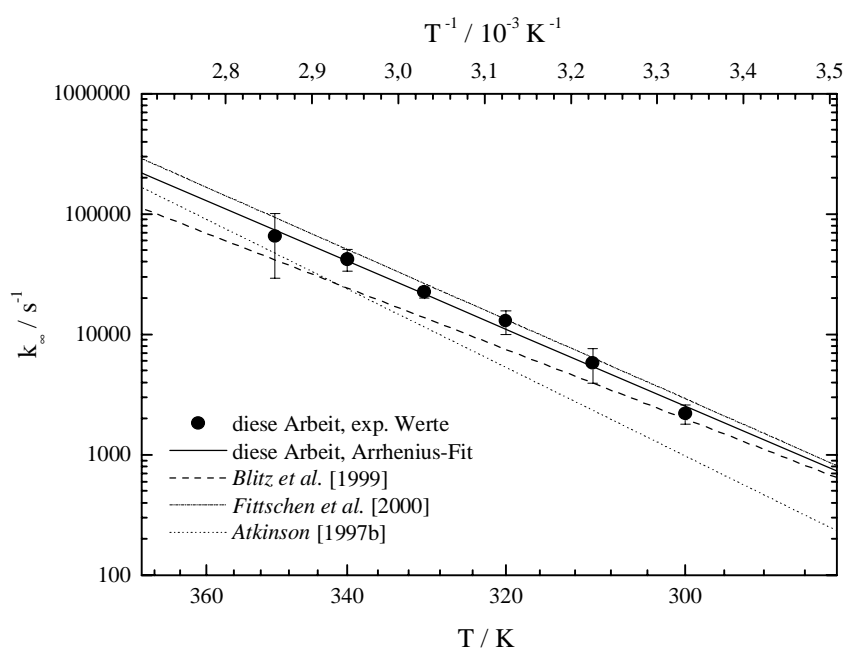
Mit Hilfe der oben angegebenen Beziehung lassen sich die Grenzwert-Geschwindigkeitskonstanten  $k_0$  und  $k_\infty$  als Funktion von der Temperatur bestimmen. Die Ergebnisse dieser Analyse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

**Tabelle 4.5:** Temperaturabhängigkeit der Grenzwertgeschwindigkeitskonstanten  $k_0$  und  $k_\infty$  des unimolekularen Zerfalls von *tert*-Butoxy-Radikalen

T / K	$k_0 / (10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1})$	$k_\infty / \text{s}^{-1}$
300 ± 2	2,95 ± 0,30	2190 ± 77
310 ± 2	7,95 ± 0,14	5756 ± 350
320 ± 2	12,1 ± 1,3	12852 ± 560
330 ± 2	20 ± 1	22316 ± 440
340 ± 2	23,9 ± 1,8	42002 ± 1660
350 ± 2	29,5 ± 4,2	65084 ± 6860



**Abbildung 4.15:** Temperaturabhängigkeit der Grenzgeschwindigkeitskonstante  $k_0$  des unimolekularen Zerfalls des *tert*-Butoxy Radikals und Vergleich mit der Literatur.



**Abbildung 4.16:** Temperaturabhängigkeit der Grenzgeschwindigkeitskonstante  $k_\infty$  des unimolekularen Zerfalls des *tert*-Butoxy Radikals und Vergleich mit der Literatur.

Eine Analyse der unter den Abbildungen 4.15 und 4.16 dargestellten Meßpunkte liefert für den untersuchten Druck- und Temperaturbereich folgende Ausdrücke für die Grenzwertgeschwindigkeitskonstanten:

$$k_0 = 2,2 \cdot 10^{-8} \cdot \exp\left[-\frac{(38,7 \pm 5,2) \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right] \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$k_\infty = 4,5 \cdot 10^{13} \cdot \exp\left[-\frac{(58,8 \pm 2,7) \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right] \text{ s}^{-1}$$

Die Geschwindigkeitskonstante des unimolekularen Zerfalls des *tert*-Butoxy-Radikals wurde zwar bereits von *Batt* und Mitarbeitern [*Batt et al.*, 1987b; *Batt et al.*, 1989] temperatur- und druckabhängig gemessen. Diese Arbeiten unterscheiden sich jedoch in mehreren Punkten von den in dieser Arbeit vorgestellten Experimenten. Entweder wurde der thermische Zerfall von Di-*tert*-Butylperoxid oder die UV-Photolyse von *tert*-Butylnitrit zur selektiven Erzeugung der *tert*-Butoxy-Radikale benutzt. Die Bestimmung der Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten erfolgte relativ zur bekannten Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von *tert*-Butoxy mit NO und unter zeitlicher Verfolgung der Endprodukte (hier: Aceton) mit Hilfe der Gaschromatographie. Die Problematik dieser Methode besteht darin, daß die Bestimmung einzelner Geschwindigkeitskonstanten nur relativ zu einer Bezugsgeschwindigkeitskonstante erfolgen kann. Ist das Verhältnis aus gesuchter und bekannter Geschwindigkeitskonstante gegeben, kann die gesuchte errechnet werden. Da aber sowohl die Bestimmung des Verhältnisses als auch die Bezugsgeschwindigkeitskonstante mit Fehlern behaftet sind, weist diese Art der Untersuchung von Alkoxy-Radikalreaktionen erhebliche Unsicherheiten auf. Insbesondere muß die gesuchte Geschwindigkeitskonstante stets neu berechnet werden, wenn sich die verwendete Bezugsgeschwindigkeitskonstante geändert hat, z. B. aufgrund neuerer und genauerer Meßmethoden. *Batt* und Mitarbeiter untersuchten den *tert*-Butoxy-Zerfall im Badgas CF<sub>4</sub> im Temperaturbereich 303-393 K [*Batt et al.*, 1989] bzw. 402-443 K [*Batt et al.*, 1987b] und zwischen 25 und 1500 Torr. Als Ergebnis ihrer gesamten druck- und temperaturabhängigen Messungen geben sie [*Batt et al.*, 1989] für die Geschwindigkeitskonstante im Hochdruckgrenzbereich einen Wert von  $k_\infty = (1,1_{-0,53}^{+1,47}) \cdot 10^{14} \cdot \exp[-(62,5 \pm 0,6) \text{ kJ mol}^{-1} / RT] \text{ s}^{-1}$  an.

Erst kürzlich veröffentlichten *Blitz et al.* [1999] und *Fittschen et al.* [2000] ihre Ergebnisse direkter kinetischer Studien des unimolekularen Zerfall von *tert*-Butoxy. In beiden Studien wird die Methode der Laser-induzierten Fluoreszenz zum direkten Nachweis der *tert*-Butoxy-Radikale verwendet. Anders als in den hier vorgestellten Experimente nutzten beide Autoren jedoch die Excimer-Laserphotolyse von *tert*-Butylnitrit bei 248/351 nm zur selektiven gepulsten Erzeugung der Alkoxy-Radikale.

*Blitz et al.* [1999] untersuchten den *tert*-Butoxy-Zerfall im Badgas Helium im Druckbereich von 13 bis 600 Torr bei fünf Temperaturen im Bereich zwischen 303 und 393 K. Die Werte für die Grenzgeschwindigkeitskonstanten  $k_0$  und  $k_\infty$  wurden dabei ebenfalls durch die Analyse der „fall-off“-Daten mit Hilfe des Troe-Formalismus erhalten. Mit einem Ausdruck für den zentralen „broadening“-Faktor von  $F_c = (0,395 \pm 0,025) (T/300)^{(1,13 \pm 0,22)}$  geben sie als Ergebnis ihrer druck- und temperaturabhängigen Messungen für die Geschwindigkeitskonstante im Niederdruckgrenzbereich einen Wert von  $k_0 = (2,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-9} \cdot \exp[-(32,5 \pm 0,7) \text{ kJ mol}^{-1} / RT] \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  an. Den Wert für die Grenzgeschwindigkeitskonstante im Hochdruckbereich bestimmten sie zu  $k_\infty = (3,5 \pm 0,4) \cdot 10^{12} \cdot \exp[-(53,1 \pm 0,3) \text{ kJ mol}^{-1} / RT] \text{ s}^{-1}$ .

*Fittschen et al.* [2000] untersuchten den *tert*-Butoxy-Zerfall zwar im einem kleineren Temperaturintervall  $T=323 - 383 \text{ K}$ , dafür war es ihnen aber durch Einsatz einer speziellen Hochdruckzelle möglich, in einem Druckbereich von 0,04 bis 60 bar Helium zu messen und somit den Hochdruckgrenzwert des unimolekularer Zerfalls mit einer höheren Genauigkeit zu erfassen. Aus ihren experimentellen Ergebnissen konnten sie durch eine vollständige „Fall-off“-Analyse folgende Ausdrücke für die Hoch- und Niederdruckgrenzgeschwindigkeitskonstanten bzw. für den „broadening“-Faktor extrahieren:  $k_0 = 1,5 \cdot 10^{-8} \cdot \exp[-38,5 \text{ kJ mol}^{-1} / RT] \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_\infty = 1 \cdot 10^{14} \cdot \exp[-60,5 \text{ kJ mol}^{-1} / RT] \text{ s}^{-1}$  und  $F_c = 0,87 - T/870 \text{ K}$ . Die Abbildung 4.18 zeigt für zwei Temperaturen einen direkten Vergleich der in dieser Arbeit ermittelten Zerfallkonstanten mit den von *Fittschen et al.* [2000] gemessenen. Obwohl unterschiedliche Badgase und bei geringfügig anderen Temperaturen gemessen wurde, ist die Übereinstimmung der Messergebnisse hervorragend. Zudem zeigen kombinierte *ab initio*/RRKM-Rechnungen [Somnitz, 2000c] eine nur geringe Abhängigkeit der *tert*-Butoxy-Zerfallskonstanten von dem eingesetzten Badgas Stickstoff oder Helium (siehe Abbildung 4.18).

Eine SAR für die Arrhenius-Parameter, mit deren Hilfe die Temperaturabhängigkeit von Alkoxy-Radikalzerfällen abgeschätzt werden kann, ist von *Atkinson* [1997b] beschrieben worden:

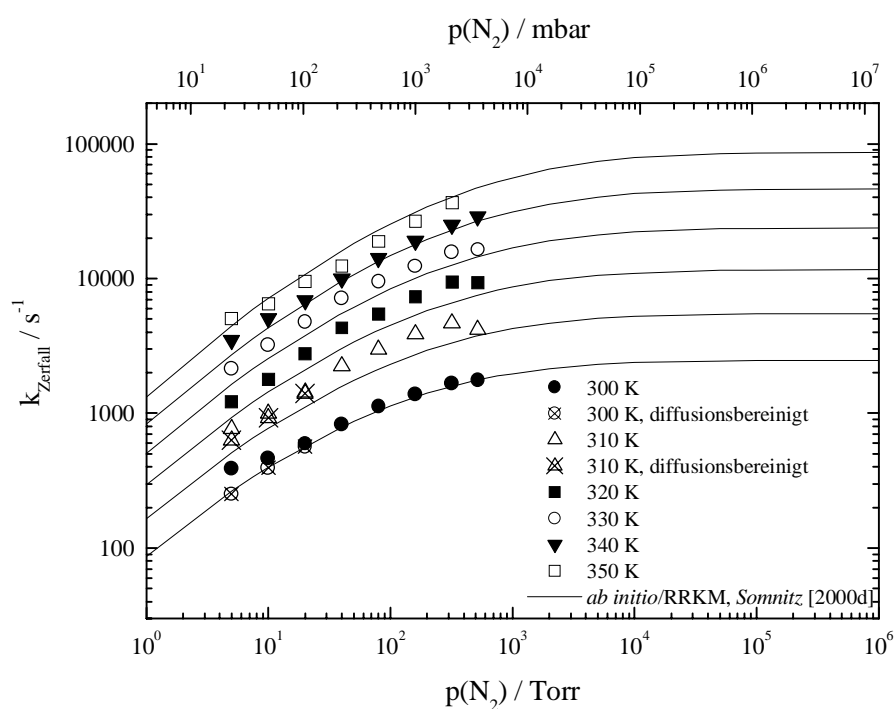
$$E_a = a + 0,36 \cdot \Delta H_{\text{Zerfall}} / \text{kcal mol}^{-1} \quad (4.5)$$

$$A = d \cdot 3 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} \quad (4.6)$$

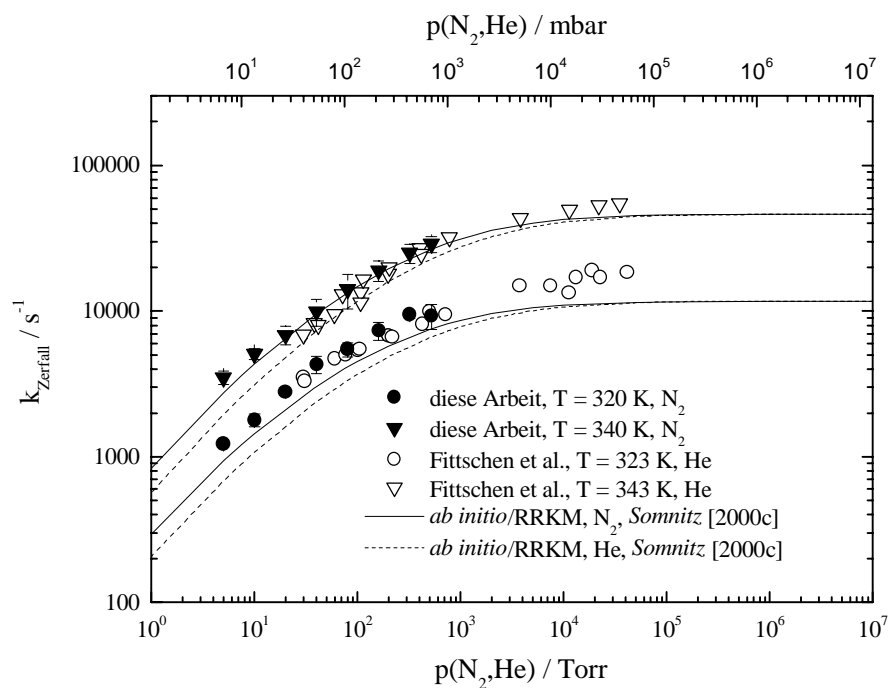
- $E_a$ : Arrhenius-Aktivierungsenergie des Alkoxy-Radikalzerfalls  
 a: Faktor, der die Alkylgruppe berücksichtigt. Für Methyl-Gruppen gilt  $a = 15,5 \text{ kcal mol}^{-1}$  [*Atkinson*, 1997b]  
 $\Delta H_{\text{Zerfall}}$ : Reaktionsenthalpie des Zerfalls in  $\text{kcal mol}^{-1}$   
 A: Präexponentieller Faktor  
 d: Entartungsfaktor der Zerfallsreaktion. Es gilt:  $d = 3$  für *tert*-Butoxy-Radikale

Mit Hilfe dieser SAR ergibt sich eine Aktivierungsenergie von  $E_a = 71,9 \text{ kJ mol}^{-1}$  und ein präexponentieller Faktor von  $A = 6 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ , wodurch sich für  $T = 298 \text{ K}$  und bei  $1000 \text{ mbar}$  eine Zerfallskonstante von  $k_{\text{Zerfall}} = 150 \text{ s}^{-1}$  errechnet.

Eine Problematik aller bisher vorgestellten experimentellen Arbeiten besteht in der Abdeckung eines möglichst großen Temperatur- und Druckbereichs. Aus diesem Grunde sei an dieser Stelle auf eine jüngst in unserer Arbeitsgruppe durchgeführte kombinierte *ab initio*/RRKM-Studie [*Somnitz et al.*; 2000a,b,c] hingewiesen, die systematisch die unimolekularen Reaktionen von  $C_2$ - $C_5$ - Alkoxy-Radikale untersucht. Die Ergebnisse dieser Studie für das *tert*-Butoxy-Radikal sind zusammen mit den hier präsentierten Ergebnissen im direkten Vergleich in Abbildung 4.17 dargestellt. Die Übereinstimmung der in beiden Arbeiten erhaltenen Ergebnisse ist hervorragend. Dies ist insoweit bemerkenswert, als daß beide Arbeiten vollkommen unabhängig voneinander durchgeführt wurden. Berechnete und experimentell bestimmte Zerfallskonstanten weichen nur um maximal 40 % voneinander ab. Auch der direkte Vergleich mit den von *Fittschen et al.* [2000] in Helium gemessenen Werten zeigt eine hervorragende Übereinstimmung sowohl der theoretischen als auch der in dieser Arbeit ermittelten Geschwindigkeitskonstanten. Ein direkter Vergleich mit den von *Blitz et al.* [1999] gemessenen Geschwindigkeitskonstanten ist aufgrund fehlender expliziter Auflistung der Daten in der Publikation nicht möglich.



**Abbildung 4.17:** Fall-off Kurven der Geschwindigkeitskonstanten des unimolekularen Zerfalls von *tert*-Butoxy und Vergleich mit *ab initio*/RRKM-Rechnungen.



**Abbildung 4.18:** Fall-off Kurven der Geschwindigkeitskonstanten des unimolekularen Zerfalls von *tert*-Butoxy bei  $T = 320$  und  $340$  K und Vergleich mit der Literatur.

**Tabelle 4.6:** Zusammenfassung der in der Literatur angegebenen experimentellen Methoden und ermittelten Grenzgeschwindigkeitskonstanten für den unimolekularen Zerfall von *tert*-Butoxy und Vergleich mit dieser Arbeit.

T / K	Geschwindigkeitskonstante	Methode	Referenz
303-443	$k_{\infty} = (1,1^{+1,47}_{-0,53}) \cdot 10^{14} \cdot \exp[-(62,5 \pm 0,6) \text{ kJ mol}^{-1} / RT] \text{ s}^{-1}$	UV/GC	<i>Batt et al.</i> [1989]
303-393	$k_0 = (2,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-9} \cdot \exp[-(32,5 \pm 0,7) \text{ kJ mol}^{-1} / RT] \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} [\text{He}]$ $k_{\infty} = (3,5 \pm 0,4) \cdot 10^{12} \cdot \exp[-(53,1 \pm 0,3) \text{ kJ mol}^{-1} / RT] \text{ s}^{-1}$	LP/LIF	<i>Blitz et al.</i> [1999]
323-383	$k_0 = 1,5 \cdot 10^{-8} \cdot \exp[-38,5 \text{ kJ mol}^{-1} / RT] \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} [\text{He}]$ $k_{\infty} = 1 \cdot 10^{14} \cdot \exp[-60,5 \text{ kJ mol}^{-1} / RT] \text{ s}^{-1}$	LP/LIF	<i>Fittschen</i> [2000]
200-500	$k_0 = 1,21 \cdot 10^{-5} \cdot \exp[-54,2 \text{ kJ mol}^{-1} / RT] \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} [\text{N}_2]$ $k_{\infty} = 1,49 \cdot 10^{14} \cdot \exp[-61,8 \text{ kJ mol}^{-1} / RT] \text{ s}^{-1}$	RRKM	<i>Somnitz</i> [2000d]
—	$k_{\infty} = 6 \cdot 10^{14} \cdot \exp[-67,7 \text{ kJ mol}^{-1} / RT] \text{ s}^{-1}$	EV	<i>Atkinson</i> [1997b]
—	$k_{\infty} = 6 \cdot 10^{14} \cdot \exp[-71,9 \text{ kJ mol}^{-1} / RT] \text{ s}^{-1}$	SAR	<i>Atkinson</i> [1997b]
300-350	$k_0 = 2,2 \cdot 10^{-8} \cdot \exp[-(38,7 \pm 5,2) \text{ kJ mol}^{-1} / RT] \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} [\text{N}_2]$ $k_{\infty} = 4,5 \cdot 10^{13} \cdot \exp[-(58,8 \pm 2,7) \text{ kJ mol}^{-1} / RT] \text{ s}^{-1}$	LP/LIF	diese Arbeit

UV: UV-Photolyse, GC: Gaschromatographie, LP: Laserphotolyse, LIF: Laser-induzierte Fluoreszenz, RRKM: *ab initio*/RRKM-Rechnungen, EV: Evaluierete Literaturdaten, SAR: Struktur-Aktivitäts-Relation

Die Tabelle 4.6 faßt die bisher in der Literatur angegebenen Arrhenius-Ausdrücke der Grenzgeschwindigkeitskonstanten  $k_0$  und  $k_{\infty}$  für den unimolekularen Zerfall des *tert*-Butoxy-Radikals zusammen und ermöglicht somit einen Vergleich mit den in dieser Arbeit erhaltenen Ausdrücke. Wie dieser Tabelle zu entnehmen ist, zeigt sich für die Aktivierungsenergie und den präexponentiellen Faktor im Hochdruckmaximum ein sehr konsistentes Bild. Allein *Atkinson* [1997b] gibt im Vergleich zu allen anderen Arbeiten signifikant höhere Arrhenius-Parameter an. Dies führt zu einer Unterschätzung der Zerfallkonstanten des *tert*-Butoxy-Radikals bei tatsächlichen Umweltbedingungen in der Troposphäre. Dies wird besonders deutlich, wenn die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten im Hochdruckgrenzbereich und bei 1 bar bei  $T = 300 \text{ K}$ , welche in Tabelle 4.7 aufgeführt sind, berechnet und miteinander verglichen werden.



**Tabelle 4.7:** Zusammenfassung der in der Literatur angegebenen Geschwindigkeitskonstanten im Hochdruckgrenzbereich und für einen Druck von 1 bar bei  $T = 300\text{ K}$  für den unimolekularen Zerfall von *tert*-Butoxy und Vergleich mit dieser Arbeit.

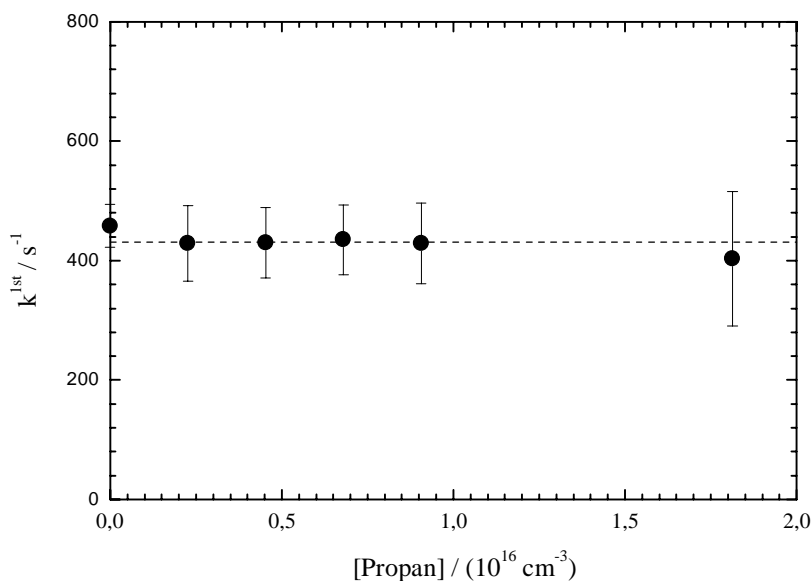
Referenz	Methode	$k_{\infty, 300\text{ K}}$ / $\text{s}^{-1}$	$k_{1\text{ bar}, 300\text{ K}}$ / $\text{s}^{-1}$	$k_{1\text{ bar}, 300\text{ K}} /$ $k_{\infty, 300\text{ K}}$
<i>Batt et al.</i> [1989]	UV/GC	1441	—	—
<i>Blitz et al.</i> [1999]	LP/LIF	1987	1555	0,78
<i>Fittschen</i> [2000]	LP/LIF	2922	2258	0,77
<i>Somnitz</i> [2000d]	RRKM	2470	1890	0,77
<i>Atkinson</i> [1997b]	EV	—	814	—
<i>Atkinson</i> [1997b]	SAR	—	150	—
diese Arbeit	LP/LIF	2190	1821	0,83

UV: UV-Photolyse, GC: Gaschromatographie, LP: Laserphotolyse, LIF: Laser-induzierte Fluoreszenz, RRKM: *ab initio*/RRKM-Rechnungen, EV: Evaluierete Literaturdaten, SAR: Struktur-Aktivitäts-Relation

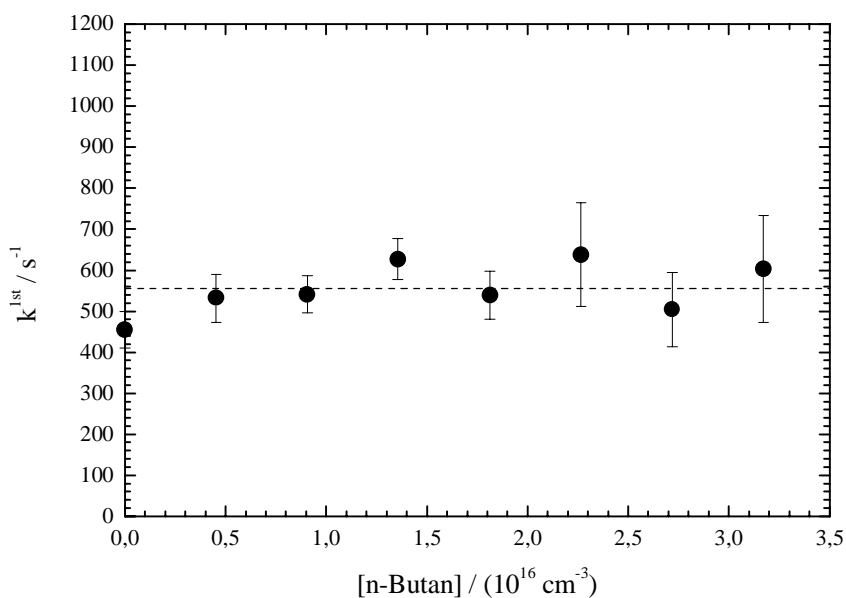
#### 4.1.6 Die Reaktion *tert*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O + Propan/n-Butan → Produkte

Die Reaktion des *tert*-Butoxy-Radikals mit gesättigten Kohlenwasserstoffen wurde untersucht, um einerseits den äußerst beschränkten kinetischen Datensatz bezüglich der H-Abstraktionsreaktionen (*tert*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O + Alkan → *tert*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH + Alkyl) dieses Radikals [*Heicklen*, 1988] zu erweitern. Andererseits hat sich gezeigt, daß das vollständig fluoridierte Methoxy-Radikal (CF<sub>3</sub>O) sich erstaunlich reaktiv gegenüber Alkanen verhält [*Fockenber*g, 1995], so daß eine Überraschung bezüglich der Reaktivität des *tert*-Butoxy-Radikals nicht vollkommen ausgeschlossen ist.

Die Messungen wurden unter Bedingungen *pseudo*-1.Ordnung durchgeführt, wobei die gemessenen *tert*-Butoxy-Zeitprofile rein exponentiell abfallenden Charakter aufwiesen. Die Geschwindigkeitskonstanten *pseudo*-1.Ordnung wurden durch Logarithmieren und anschließende lineare Regression ermittelt. Aus der Steigung der Auftragung 2.Ordnung ergibt sich die entsprechende Geschwindigkeitskonstante (siehe Abbildung 4.19 und 4.20).



**Abbildung 4.19:** Auftragung der ermittelten Geschwindigkeitkonstanten *pseudo*-erster Ordnung der Reaktion  $\text{tert-C}_4\text{H}_9\text{O} + \text{Propan}$  gegen die Propan-Konzentration bei  $T = 295 \text{ K}$ . Badgas:  $\text{N}_2$ ,  $p = 40 \text{ Torr}$ ,  $[\text{tert-(C}_4\text{H}_9\text{O)}_2]_0 = 6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ,  $[\text{tert-C}_4\text{H}_9\text{O}]_i \approx 1,2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .



**Abbildung 4.20:** Auftragung der ermittelten Geschwindigkeitkonstanten *pseudo*-erster Ordnung der Reaktion  $\text{tert-C}_4\text{H}_9\text{O} + \text{n-Butan}$  gegen die n-Butan-Konzentration bei  $T = 295 \text{ K}$ . Badgas:  $\text{N}_2$ ,  $p = 40 \text{ Torr}$ ,  $[\text{tert-(C}_4\text{H}_9\text{O)}_2]_0 = 6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ,  $[\text{tert-C}_4\text{H}_9\text{O}]_i \approx 1,2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .

Die Konzentration an Propan bzw. n-Butan wurde bei diesen Experimenten im Bereich  $(0-3,2) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  variiert, wobei Stickstoff als Badgas verwendet wurde. Da beide Alkane sich als äußerst effiziente Löschgase des Alkoxy-Fluoreszenz erwiesen, ergibt sich die maximale Alkan-Konzentration aus dem sich mit zunehmender Konzentration verschlechternden Signal/Rausch-Verhältnis. Wie in den Abbildung 4.19 und 4.20 zu erkennen ist, führt die Zugabe der beiden Alkane bis zu einer Konzentration von  $3,2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  zu keiner signifikanten Veränderung der Geschwindigkeitskonstanten *pseudo*-1.Ordnung. Aus diesem Grunde können unter Berücksichtigung der Meßungenauigkeiten nur obere Grenzen für die Geschwindigkeitskonstanten bei Zimmertemperatur angegeben werden:

$$k_{tert\text{-Butoxy} + \text{Propan}} \leq 5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$k_{tert\text{-Butoxy} + \text{n-Butan}} \leq 5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Ein direkter Vergleich mit Literaturwerten ist nicht möglich. Jedoch gibt *Heicklen* [1988] in seinem umfangreichen Review-Artikel zu den Reaktionen der Alkoxy-Radikale für die Reaktion von *tert*-Butoxy mit iso-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> einen Arrhenius-Ausdruck von  $k = 3,3 \cdot 10^{-15} \cdot \exp[-23 \text{ kJ mol}^{-1} / RT] \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  an. Dieser Ausdruck führt zu einer Geschwindigkeitskonstanten von  $k_{295\text{K}} = 2,7 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  bei Zimmertemperatur, was mit dem Ergebnis dieser Arbeit konsistent ist. *Fittschen* [1998] gibt für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von Methoxy mit iso-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> eine obere Grenze von  $k \leq 2,5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  an, welche ebenfalls direkt mit Hilfe der kombinierten Methode der Laserphotolyse/Laser-induzierten Fluorezenz (LP/LIF) erhalten wurde. Im Gegensatz dazu zeigte sich das Trifluoromethoxy-Radikal CF<sub>3</sub>O gegenüber C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-Alkanen mit  $k = (0,1 - 1,4) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  wesentlich reaktiver.

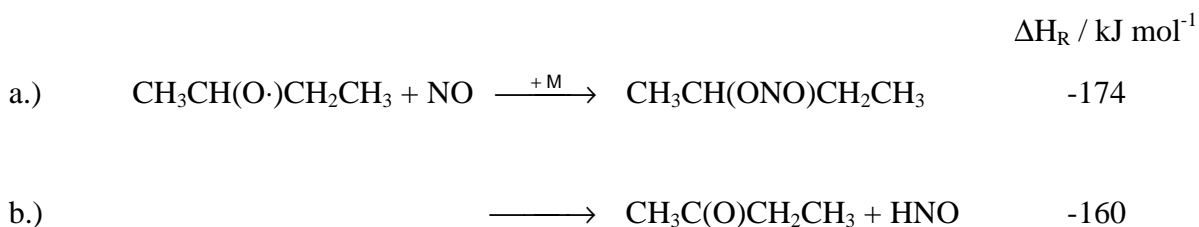
## 4.2 Kinetik des 2-Butoxy-Radikals

Für alle kinetischen Untersuchungen wurde das 2-Butoxy-Radikal durch die Excimerlaser-Photolyse von 2-Butylnitrit bei 351 nm (XeF) gepulst erzeugt. Die elektronische Anregung der 2-Butoxy-Radikale erfolgte mit Hilfe eines Farbstofflaserpulses in der (0,1)-Bande der CO-Streckschwingungsprogression im Fluoreszenzanregungsspektrum bei  $\lambda = 365,938$  nm. Die nachfolgende Gesamtfluoreszenz wurde über ein Kantenfilter (Schott GG 395/400 nm) detektiert. Die kinetischen Experimente wurden bei einer Laser-Repetitionsrate von 5 Hz und einer linearen Gasgeschwindigkeit von 15-20 cm s<sup>-1</sup> durch die Reaktionszelle durchgeführt.

### 4.2.1 Die Reaktion 2-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O + NO → Produkte

Die Reaktion von Alkoxy-Radikalen mit NO spielt zum einen in der Atmosphäre hochbelasteter Regionen eine Rolle. Zum anderen ist diese Reaktion bei der Interpretation von Smogkammer-Experimenten aufgrund der hohen Stickoxidkonzentrationen in diesen Experimenten von großer Bedeutung.

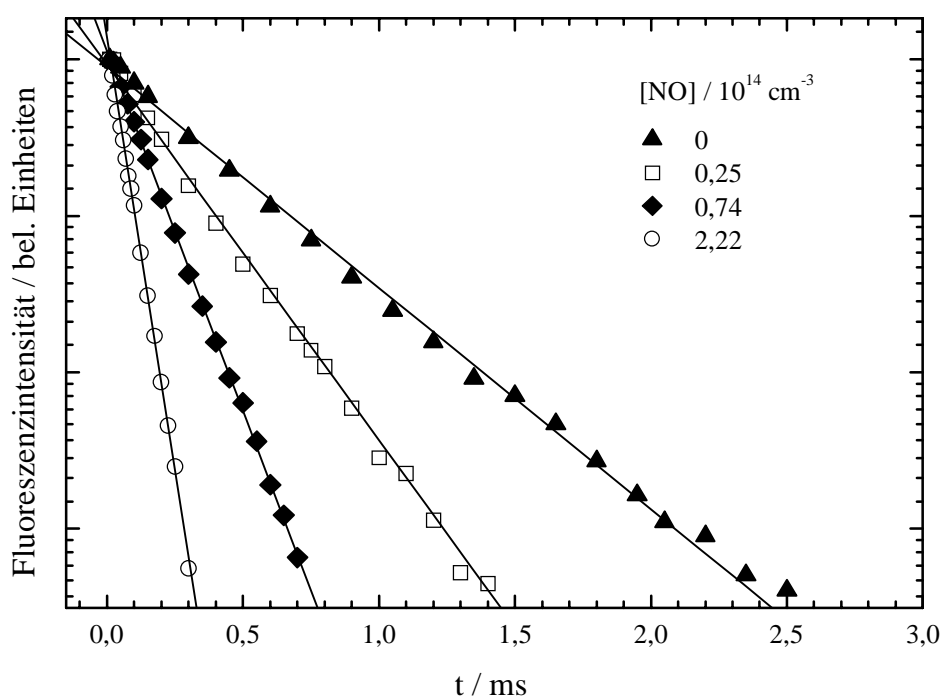
Anders als beim tertiären Butoxy-Radikal stehen dem 2-Butoxy-Radikal, wie allen primären und sekundären Alkoxy-Radikalen, zwei thermodynamisch zugängliche Reaktionskanäle offen:



Da es sich bei der ersten Reaktion a.) um eine reine Rekombination von Radikalen bzw. eine Addition von NO an das 2-Butoxy-Radikal handelt, sollte diese neben einer Druckabhängigkeit eine negative Temperaturabhängigkeit aufweisen. Bei der zweiten Reaktion b.) handelt es sich um eine Abstraktion eines  $\alpha$ -Wasserstoffatoms, die eine positive Temperatur- aber keine Druckabhängigkeit zeigen sollte. Durch die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten unter Variation des Druck und der Temperaturen sollten sich demnach Rückschlüsse auf den Mechanismus der Reaktion ziehen lassen.

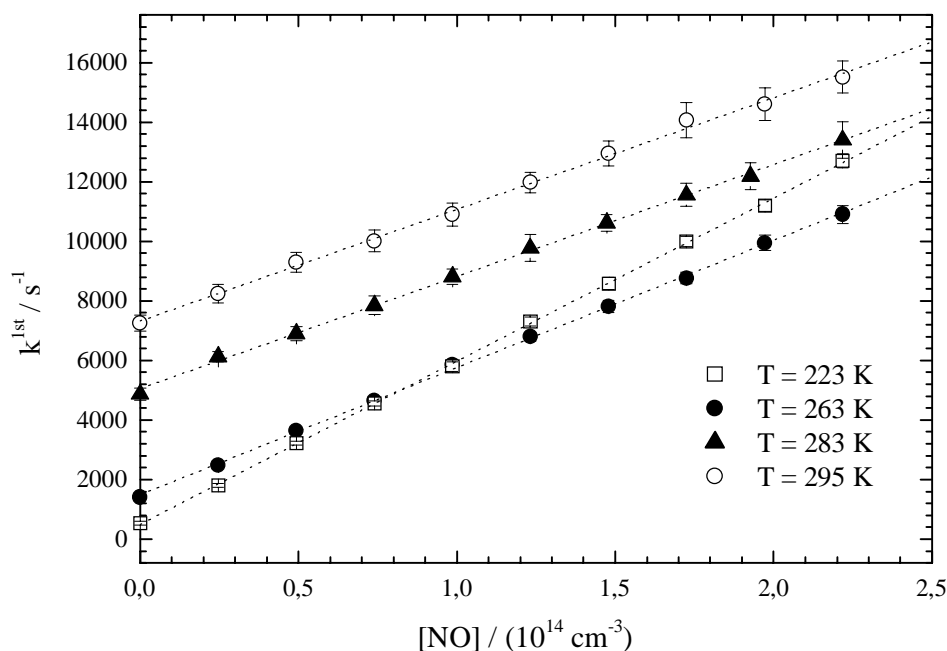
Die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die oben angegebene Reaktion erfolgte vollkommen analog zu dem im Falle der Reaktion von *tert*-Butoxy mit NO

benutztem Verfahren (Reaktionsbedingungen *pseudo*-erster Ordnung). In allen Fällen konnte ein mono-exponentieller Abfall der Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit der Verzögerungszeit zwischen Photolyse-laser- und Farbstofflaserpuls über mindestens drei Lebensdauern beobachtet werden. Typische Fluoreszenzabklingkurven bei  $T=263\text{ K}$  sind in Abbildung 4.21 gezeigt. Die NO-Konzentration wurde bei diesen Experimenten im Bereich  $(0-2,2)\cdot 10^{14}\text{ cm}^{-3}$  variiert, wobei Stickstoff als Badgas verwendet wurde. Die Anfangskonzentration der 2-Butoxy-Radikale kann mit  $\approx 4,5\cdot 10^{11}\text{ cm}^{-3}$  abgeschätzt werden.



**Abbildung 4.21:** Typische logarithmierte Abklingkurven des 2- $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$  nach der 351 nm Photolyse von  $1,4 \cdot 10^{14}\text{ cm}^{-3}$  2-Butylnitrit in Anwesenheit von 20 Torr Stickstoff und verschiedenen NO-Konzentrationen bei 263 K.  $[\text{2-C}_4\text{H}_9\text{O}]_i \approx 4,5 \cdot 10^{11}\text{ cm}^{-3}$ .

Typische Korrelationen der ermittelten Geschwindigkeitskonstante *pseudo*-erster Ordnung mit der NO-Konzentration sind in Abbildung 4.22 dargestellt.



**Abbildung 4.22:** Auftragung der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten *pseudo*-erster Ordnung der Reaktion  $2\text{-C}_4\text{H}_9\text{O} + \text{NO}$  gegen die NO-Konzentration bei verschiedenen Temperaturen. Badgas:  $\text{N}_2$ ,  $p = 20$  Torr,  $[\text{2-C}_4\text{H}_9\text{ONO}]_0 = 1,4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ,  $[\text{2-C}_4\text{H}_9\text{O}]_i \approx 4,5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ .

Die Ordinaten-Abschnitte in Abbildung 4.22 reflektieren wiederum die Summe aller Verlustprozesse des 2-Butoxy-Radikals im Beobachtungsvolumen mit Ausnahme der Reaktion mit NO: Diffusion aus dem Beobachtungsvolumen, unimolekularer Zerfall und die Reaktion mit 2-Butylnitrit als auch mit Verunreinigungen.

Wie aus der Abbildung 4.22 ersichtlich wird, steigt die Größe des Ordinatenabschnittes stark mit der Temperatur an.

Während die Diffusion den Hauptverlustkanal der 2-Butoxy-Radikale in Abwesenheit von Stickstoffmonoxid bei tiefen Temperaturen darstellt, wird der unimolekulare Zerfall der 2-Butoxy-Radikale bei Temperaturen schon oberhalb von  $T = 253 \text{ K}$  dominant ( $k_0^{\text{1st}} > 800 \text{ s}^{-1}$ ).

Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von 2-Butoxy mit 2-Butylnitrit und seinen Verunreinigungen (hauptsächlich  $\text{NO}_x$ ) kann mit  $k \approx (1-2) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  bei  $T = 295 \text{ K}$  abgeschätzt werden. Als Ergebnis kann der Anteil dieses Prozesses an der Größe des Ordinatenabschnittes und somit an der Grundverlustrate des 2-Butoxy-Radikals als sehr klein angenommen werden, insbesondere bei hohen Temperaturen, da die Konzentration an 2-Butylnitrit mit  $1,3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$

in diesen Experimenten sehr klein ist. Die Geschwindigkeitskonstante des stark temperatur- und druckabhängigen unimolekularen Zerfalls des 2-Butoxy-Radikals ist Gegenstand eines der nachfolgenden Kapitel.

Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von 2-Butoxy mit NO wurden im Temperaturbereich von  $T = 223\text{-}305\text{ K}$  bei  $p = 20\text{ Torr}$  und bei  $T = 295\text{ K}$  im Druckbereich von  $p = 5\text{-}80\text{ Torr}$  gemessen. Die einzelnen erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten sind in der Tabelle 4.8 zusammengefaßt. Die Ergebnisse der druckabhängigen Messungen sind in Abbildung 4.23 dargestellt. Wie aus der Abbildung 4.23 zu erkennen ist, zeigen die Daten keinen signifikanten Druckeffekt. Als Ergebnis läßt sich für  $T = 295\text{ K}$  somit für die Reaktion von 2-Butoxy mit NO folgende Geschwindigkeitskonstante angeben:

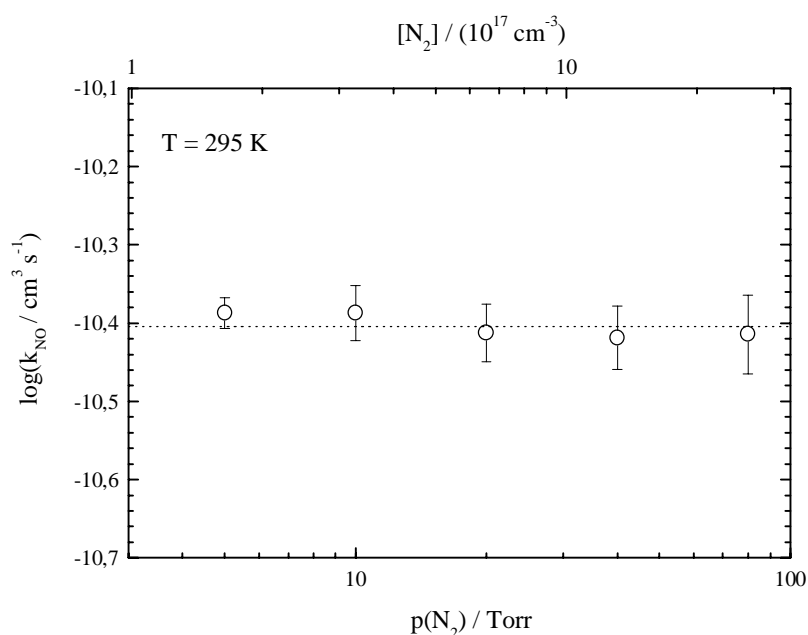
$$k_{\text{NO}, 295\text{ K}} = (3,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad (5\text{-}80 \text{ Torr})$$

Die Abbildung 4.24 zeigt die entsprechende Arrhenius-Auftragung, aus der mit Hilfe der linearen Regression folgender Ausdruck erhalten werden konnte:

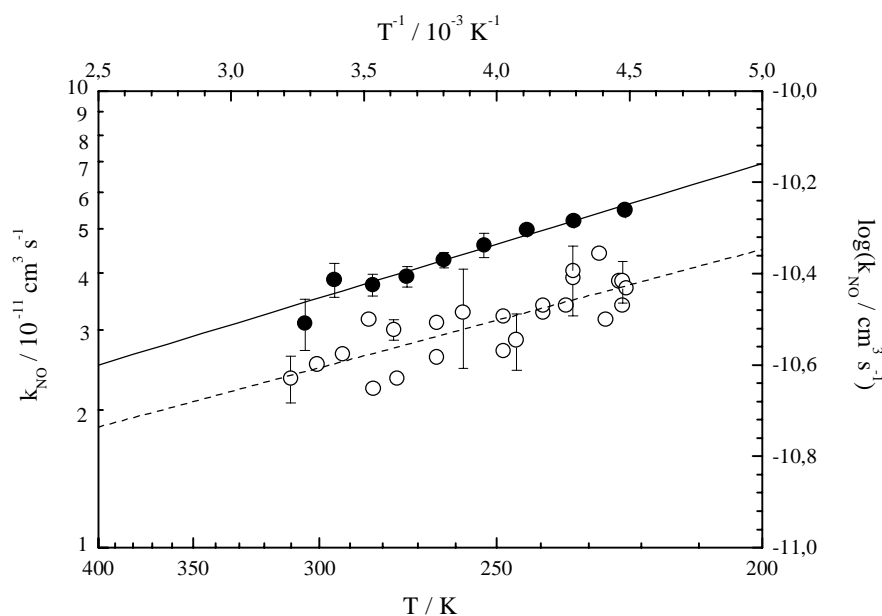
$$k_{\text{NO}} = (9,1 \pm 2,7) \cdot 10^{-12} \cdot \exp\left[\frac{(3,4 \pm 0,6) \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right] \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

**Tabelle 4.8:** Zusammenfassung der Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion:  $2\text{-C}_4\text{H}_9\text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{Produkte}$  für verschiedene Temperaturen, Badgas:  $\text{N}_2$ ,  $p = 20\text{ Torr}$ .

$T / \text{K}$	$k_{\text{NO}} / (10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1})$
223	$5,48 \pm 0,13$
233	$5,20 \pm 0,13$
243	$4,96 \pm 0,10$
253	$4,60 \pm 0,29$
263	$4,27 \pm 0,16$
273	$3,92 \pm 0,20$
283	$3,76 \pm 0,20$
295	$3,86 \pm 0,33$
305	$3,10 \pm 0,40$



**Abbildung 4.23:** Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung für die Reaktion  $2\text{-C}_4\text{H}_9\text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{Produkte}$  vom Gesamtdruck.  $T = 295 \text{ K}$ ,  $[\text{2-C}_4\text{H}_9\text{O}] = 1,4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ,  $[\text{2-C}_4\text{H}_9\text{O}(\tilde{\text{X}})]_i \approx 4,5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ .



**Abbildung 4.24:** Arrhenius-Darstellung der bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion  $2\text{-C}_4\text{H}_9\text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{Produkte}$ ,  $p_{\text{tot}} = 20 \text{ Torr (N}_2)$ ; ●: diese Arbeit, ○: *Deng et al.* [2000].



Die Kinetik der Reaktion von 2-Butoxy mit NO wurde erst kürzlich und somit nahezu zeitgleich mit dieser Arbeit von *Deng et al.* [2000] im Temperaturbereich von  $T = 226\text{-}311\text{ K}$  untersucht. Diese Autoren setzten ebenfalls die Laserphotolyse von 2-Butylnitrit bei 351 nm zur Erzeugung der Radikale und die Methode der Laser-induzierten Fluoreszenz zur Analyse der Alkoxy-Radikale ein. Als Ergebnis ihrer Untersuchungen geben sie für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten den Ausdruck von  $k_{\text{NO}} = (7,5 \pm 1,69) \cdot 10^{-12} \cdot \exp[(2,98 \pm 0,47) \text{ kJ mol}^{-1} / RT] \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  an. Die von *Deng et al.* [2000] gemessenen Geschwindigkeitskonstanten bzw. der ermittelte Arrhenius-Ausdruck sind zusätzlich zum besseren Vergleich in die Abbildung 4.24 aufgenommen. Im Rahmen der Meßgenauigkeit zeigt sich eine akzeptable Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Arbeit, obwohl die von *Deng et al.* [2000] gemessenen Daten eine wesentlich größere Streuung aufweisen. Eine Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten konnte im Bereich von  $p(\text{N}_2) = 50\text{-}175$  Torr nicht gefunden werden, was ebenfalls mit den Ergebnissen dieser Arbeit konsistent ist.

Da in dieser Arbeit ausschließlich das 2-Butoxy-Radikal per LIF detektiert wurde und folglich die Summe der Geschwindigkeitskonstanten der beiden Reaktionskanäle  $k_{\text{NO}} = k_a + k_b$  gemessen wurde, lassen sich auch keine Aussagen über das Verzweigungsverhältnis treffen. Dies ist nur im Rahmen einer Produktanalyse und somit über die Detektion von HNO möglich, die aber im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt wurde. Das Fehlen einer Druckabhängigkeit erlaubt keine Aussage darüber, welcher der beiden Reaktionswege favorisiert wird. Entweder ist bei den untersuchten Drücken der Hochdruckgrenzwert für den Additionskanal bereits erreicht, oder aber der Wasserstoff-Abstraktionsreaktion b.) ist so viel schneller, daß eine eventuelle Druckabhängigkeit des Additionskanals a.) nicht ins Gewicht fällt. In Analogie zu den kleineren Alkoxy-Radikalen, für die ein Verzweigungsverhältnis  $k_b/k_a < 0,2$  [Atkinson, 1997a] angegeben wird, kann jedoch angenommen werden, daß für das 2-Butoxy-Radikal das Abstraktions-Additionsverhältnis ähnlich klein ist und der Additionskanal sein Hochdrucklimit bei Drücken kleiner 5 Torr erreicht.

Offensichtlich besitzt der vibratorisch angeregte Additionskomplex eine so große Lebensdauer, daß die Stoßdesaktivierung auch bei niedrigen Drücken so schnell ist, daß der Additionsschritt geschwindigkeitsbestimmend bleibt. Die große Lebensdauer kann darauf zurückgeführt werden, daß sich die Energie des angeregten Additionskomplexes auf die einzelnen Schwingungsfreiheitsgrade verteilt. Die notwendige Konzentration auf den für die Dissoziation kritischen Oszillator ist aber für den  $2\text{-C}_4\text{H}_9\text{O-NO-}$  Komplex unwahrscheinlicher als für struk-

turell einfachere Additionskomplexe wie  $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{NO}$ . Die leichte negative Temperaturabhängigkeit der Kinetik der Reaktion der 2-Butoxy-Radikale mit NO ist charakteristisch für Rekombinationsreaktionen. Die Stoßkomplexe, die mit höherer innerer Energie, also bei höherer Temperatur, gebildet werden, re-dissoziieren mit höherer Wahrscheinlichkeit, als daß sie durch Stöße stabilisiert werden, was die beobachtete negative Temperaturabhängigkeit bedingt [Pilling *et al.*, 1995].

Das Fehlen jeglicher Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten bei Zimmertemperatur ist konsistent mit den Ergebnissen früherer direkter kinetischer Untersuchungen an den kleineren Alkoxy-Radikalen. Die Tabelle 4.9 faßt die Ergebnisse direkter Untersuchungen zur Kinetik der Reaktion der Alkoxy-Radikalen mit NO zusammen.

**Tabelle 4.9:** Arrhenius-Parameter und Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Alkoxy-Radikalen mit NO bei Zimmertemperatur ( $k_{295}$ ) aus bisher publizierten direkten kinetischen Untersuchungen per LP/LIF und Vergleich mit dieser Arbeit bzw. Vorhersagen aus Struktur-Aktivitäts-Relationen (SAR).

Radikal	T-Bereich / K	A / ( $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ )	$E_a$ / ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$k_{295}^\infty$ / ( $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ )	Referenz
$\text{CH}_3\text{O}$	296-573	—	—	$3,6 \pm 1$	<i>Frost et al.</i> [1990]
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	286-388	$2,0 \pm 0,7$	$-0,6 \pm 0,4$	3,88	<i>Fittschen et al.</i> [1999]
n- $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$	289-380	$1,2 \pm 0,2$	$-2,9 \pm 0,4$	3,98	<i>Fittschen et al.</i> [1999]
i- $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$	286-389	$0,89 \pm 0,02$	$-3,3 \pm 0,5$	3,3	<i>Fittschen et al.</i> [1999]
	295-378	$1,22 \pm 0,28$	$-2,59 \pm 0,59$	$3,28 \pm 0,07$	<i>Balla et al.</i> [1985]
<i>tert</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$	223-305	$0,76 \pm 0,12$	$-3,2 \pm 0,8$	$2,94 \pm 0,11$	diese Arbeit
	200-390	$0,78 \pm 0,18$	$-2,85 \pm 0,29$	2,5	<i>Blitz et al.</i> [1999]
2- $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$	223-305	$0,91 \pm 0,27$	$-3,4 \pm 0,6$	$3,86 \pm 0,33$	diese Arbeit
		$0,75 \pm 0,169$	$-2,98 \pm 0,47$	$2,5 \pm 0,9$	<i>Deng et al.</i> [2000]
3- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}$	216-276	$0,056 \pm 0,016$	$-7,84 \pm 0,58$	$1,3 \pm 0,5$	<i>Deng et al.</i> [2001]
Alle (SAR)	—	2,3	-1,25	3,8	<i>Atkinson</i> [1997a]

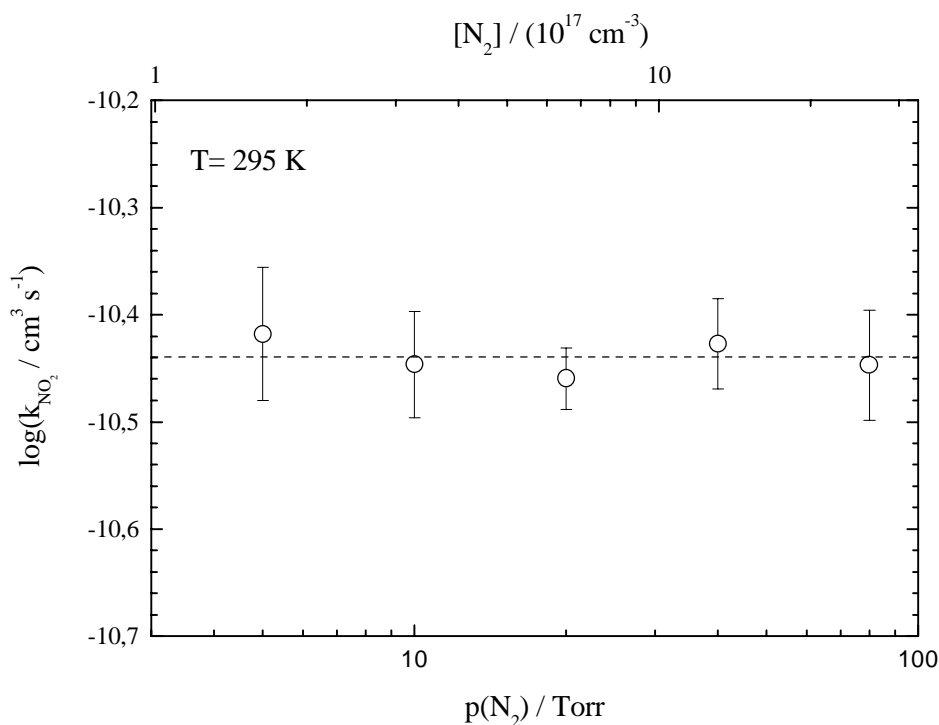
Wie aus den Ergebnissen der früheren kinetischen Studien ersichtlich wird, zeigen mit Ausnahme des Methoxy-Radikale alle anderen Alkoxy-Radikale in der Reaktion mit NO oberhalb von 15 mbar auch keine Druckabhängigkeit der entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeitskonstante.

Die beobachtete negative Temperaturabhängigkeit scheint insgesamt mit der Größe des Alkoxy-Radikals zumindest tendenziell anzusteigen. In diesem Zusammenhang fällt insbesondere der von *Deng et al.* [2001] erst kürzlich für den Temperaturbereich von 216-276 K ermittelte Wert von  $E_a = -7,84 \text{ kJ mol}^{-1}$  für die Aktivierungsenergie der Reaktion von 3-Pentoxy mit NO auf. Die von diesen Autoren ermittelte Aktivierungsenergie ist vom Betrage her ca. um den Faktor zwei größer als die für die Reaktion von 2- oder *tert*-Butoxy mit NO und fällt im Rahmen der bisherigen Untersuchungen deutlich aus der Reihe. Als Konsequenz daraus ergibt die Extrapolation des von *Deng et al.* [2001] erhaltenen Arrhenius-Ausdruckes auf Zimmertemperatur mit  $k_{298 \text{ K}} = (1,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  eine Geschwindigkeitskonstante, die nur ein Drittel so groß ist wie die bisher für alle Alkoxy-Radikale gemessenen Geschwindigkeitskonstanten bzw. die auf einer Struktur-Aktivitäts-Relation (SAR) basierenden Empfehlung von *Atkinson* [1997a] von  $k = 3,8 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Als Begründung für diese außergewöhnlich große negative Temperaturabhängigkeit für die Reaktion von 3-Pentoxy mit NO geben *Deng et al.* [2001] einen möglichen Wechsel im Reaktionsmechanismus an, der ähnlich dem Reaktionssystem  $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$  eine barrierefreie Bildung von HNO zuläßt. Eine Validierung der von *Deng et al.* [2001] publizierten Daten und ein experimenteller Beweis für den Wechsel des Reaktionsmechanismus stehen jedoch noch aus.

#### 4.2.2 Die Reaktion $2\text{-C}_4\text{H}_9\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{Produkte}$

Die Untersuchung der Kinetik der Reaktion von 2-Butoxy mit  $\text{NO}_2$  erfolgte wiederum analog zur Reaktion von *tert*-Butoxy mit  $\text{NO}_2$ . Die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für diese Reaktion wurden, wie im vorangehenden Kapitel beschrieben, ermittelt. In allen Fällen konnte ein mono-exponentieller Abfall der Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit zwischen Excimer- und Farbstofflaser beobachtet werden. Die Fluoreszenzabklingkurven entsprachen in ihrer Qualität den in Abbildung 4.21 gezeigten, so daß auf eine erneute Präsentation verzichtet wurde. Die  $\text{NO}_2$ -Konzentration wurde bei diesen Experimenten im Bereich  $(0-2,2) \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  variiert, wobei Stickstoff als Badgas verwendet wurde. Die initiale Konzentration der 2-Butoxy-Radikale kann mit  $4,5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  abgeschätzt werden.

Für die druckabhängigen Messungen der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von 2-Butoxy mit  $\text{NO}_2$  bei  $T = 295 \text{ K}$  wurde der Gesamtdruck im Intervall zwischen 5 und 80 Torr variiert. Die Abbildung 4.25 faßt die Ergebnisse dieser druckabhängigen Messungen zusammen.

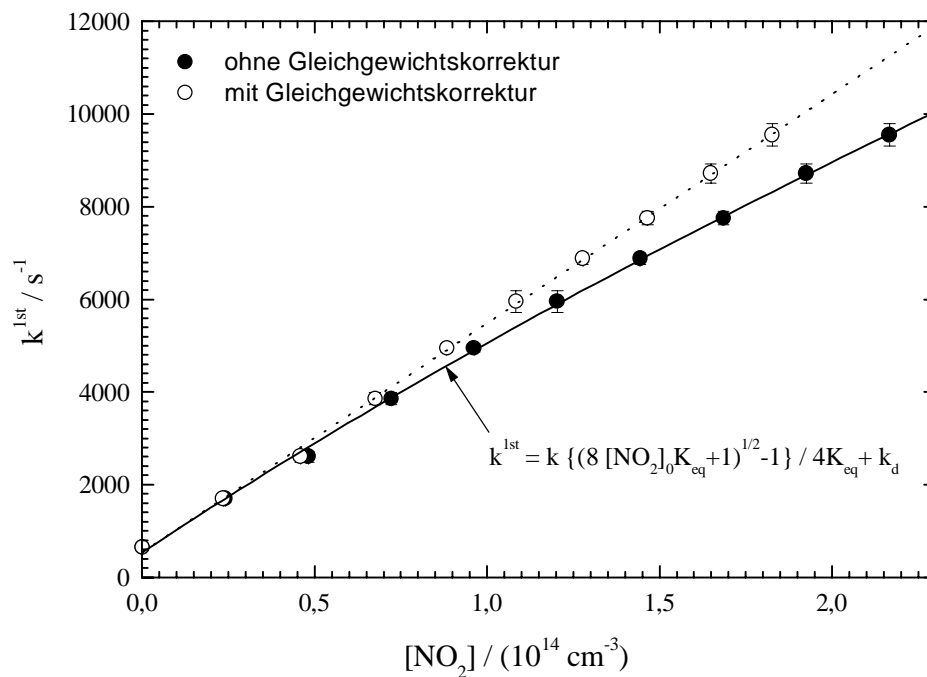


**Abbildung 4.25:** Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung für die Reaktion  $2\text{-C}_4\text{H}_9\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{Produkte}$  vom Gesamtdruck.  $T = 295 \text{ K}$ ,  $[2\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}] = 1,4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ,  $[2\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}(\tilde{\text{X}})]_i \approx 4,5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ .

Eine signifikante Druckabhängigkeit konnte nicht beobachtet werden. Daher läßt sich folgende Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion von 2-Butoxy mit  $\text{NO}_2$  bei Zimmertemperatur  $T = 295 \text{ K}$  angeben:

$$k_{\text{NO}_2, 295\text{K}} = (3,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad (5\text{-}80 \text{ Torr})$$

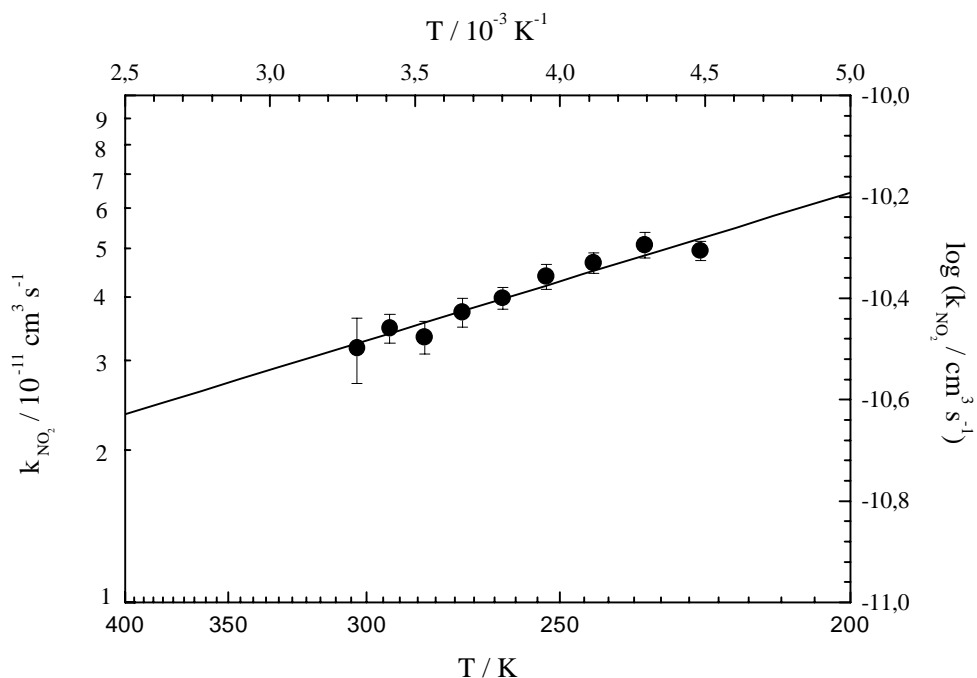
Zusätzlich wurden Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von 2-Butoxy mit NO im Temperaturbereich von  $T = 223\text{--}305\text{ K}$  bei  $p = 20\text{ Torr}$  gemessen. Bei tiefen Temperaturen mußte die Dimerisierung von  $\text{NO}_2$  zu  $\text{N}_2\text{O}_4$  berücksichtigt werden und die aus den Gasflüssen berechnete  $\text{NO}_2$ -Konzentration um das  $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ -Gleichgewicht korrigiert werden. Dabei kam das unter Kapitel 4.1.2 bereits ausführlich beschriebene Verfahren analog zum Einsatz. An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, daß diese Korrektur ausschließlich für die Temperaturen  $T = 223$  und  $233\text{ K}$  durchgeführt werden mußte. Die Abbildung 4.26 verdeutlicht den Effekt des  $\text{NO}_2$ -Dimerisierungsgleichgewichtes auf die gemessene Geschwindigkeitskonstante *pseudo*-1.Ordnung als Funktion der „ $\text{NO}_2$ -Konzentration“.



**Abbildung 4.26:** Effekt des  $\text{NO}_2$ - $\text{N}_2\text{O}_4$ -Gleichgewichtes auf die Geschwindigkeitskonstante *pseudo*-1.Odnung des 2-Butoxy-Verlustes bei  $T = 223\text{ K}$ . Ausgefüllte Kreise stellen  $k^{1st}$  gegen die aus dem Gasfluß berechnete  $\text{NO}_2$ -Konzentration  $[\text{NO}_2]_0$  dar (ohne Gleichgewichtskorrektur). Nicht ausgefüllte Kreise repräsentieren  $k^{1st}$  gegen die  $\text{NO}_2$ -Konzentration im Reaktor nach Berücksichtigung des Dimerisierungsgleichgewichtes  $[\text{NO}_2]$ . Die durchgezogene Linie ist ein nichtlinearer Fit der Meßpunkte an die in der Abbildung gezeigten Gleichung.

**Tabelle 4.10:** Zusammenfassung der Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion:  $2\text{-C}_4\text{H}_9\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{Produkte}$  für verschiedene Temperaturen, Badgas:  $\text{N}_2$ ,  $p = 20$  Torr.

T / K	$k_{\text{NO}_2} / (10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1})$
223	$4.95 \pm 0.22$
233	$5.07 \pm 0.29$
243	$4.68 \pm 0.22$
253	$4.39 \pm 0.25$
263	$3.99 \pm 0.20$
273	$3.74 \pm 0.25$
283	$3.34 \pm 0.24$
295	$3.47 \pm 0.23$
305	$3.17 \pm 0.47$



**Abbildung 4.27:** Arrhenius-Darstellung der bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion  $2\text{-C}_4\text{H}_9\text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{Produkte}$ ,  $p_{\text{tot}} = 20$  Torr ( $\text{N}_2$ ).

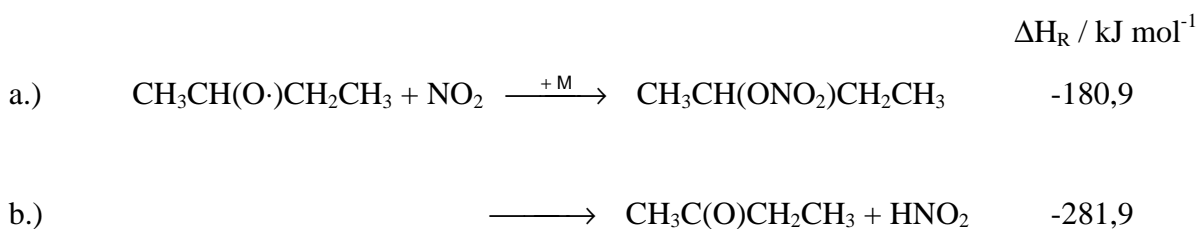
Eine zusätzliche zu berücksichtigende Fehlerquelle ist die Reaktion des 2-Butoxy-Radikals mit den Photolyseprodukten des  $\text{NO}_2$  (O, NO) bei 351 nm, speziell die Reaktion mit den entstehenden Sauerstoffatomen. Um eine eventuell durch die  $\text{NO}_2$ -Photolyseprodukte hervorgerufene sekundäre Chemie vollständig auszuschließen, wurde die Fluenz des Excimerlasers um den Faktor zwei variiert. Ein Einfluß auf die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten konnte jedoch selbst bei den höchsten  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen nicht beobachtet werden.

Die Abbildung 4.27 zeigt die entsprechende Arrhenius-Auftragung, aus der mit Hilfe der linearen Regression folgender Ausdruck für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion 2-Butoxy +  $\text{NO}_2$  erhalten werden konnte:

$$k_{\text{NO}_2} = (8,6 \pm 3,3) \cdot 10^{-12} \cdot \exp\left[\frac{(3,3 \pm 0,8) \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right] \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Die einzelnen gemessenen Geschwindigkeitskonstanten sind in der Tabelle 4.10 zusammengefaßt. Wie im Falle der Reaktion von 2-Butoxy mit NO wird eine leichte negative Temperaturabhängigkeit der Reaktion beobachtet, was charakteristisch für Rekombinationsprozesse ist, jedoch keine Druckabhängigkeit. Ein Vergleich mit Literaturdaten ist nicht möglich, da nach derzeitigem Wissensstand die vorliegende Arbeit die einzige direkte kinetische Untersuchung ist, in der die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von 2-Butoxy mit  $\text{NO}_2$  bestimmt wurde.

Für die Reaktion von 2-Butoxy-Radikalen mit  $\text{NO}_2$  lassen sich generell zwei verschiedene thermodynamisch zugängliche Reaktionskanäle formulieren: a.) Addition von  $\text{NO}_2$  und b.) Abstraktion eines  $\beta$ -Wasserstoffatoms nach:



In Analogie zur Diskussion der Reaktion von 2-Butoxy-Radikalen mit NO kann auch in diesem Falle davon ausgegangen werden, daß der Additionskanal a.) unter Bildung des entsprechenden Alkylnitrats den Hauptreaktionskanal darstellt. Versuche zum Nachweis des Reaktionsproduktes HONO wurden nicht unternommen.

Die Tabelle 4.11 faßt die Ergebnisse der früheren direkten Untersuchungen der Reaktion der kleineren Alkoxy-Radikale mit NO<sub>2</sub> zusammen. Mit Ausnahme des Methoxy-Radikals wird wiederum für alle anderen Alkoxy-Radikale das Hochdrucklimit der Geschwindigkeitskonstante weit unter 15 mbar erreicht. Folglich ist das Fehlen der Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von 2-Butoxy mit NO<sub>2</sub> bei Zimmertemperatur vollkommen konsistent mit den Ergebnissen früherer kinetischer Studien an kleineren Alkoxy-Radikalen. Die Informationen zur Temperaturabhängigkeit der Reaktion der Alkoxy-Radikale mit NO<sub>2</sub>, welche in direkten kinetischen Untersuchungen erhalten wurden und in der Literatur zugänglich sind, sind äußerst begrenzt. Nur *Balla et al.* [1985] geben für die Reaktion von iso-Propoxy mit NO<sub>2</sub> in ihrer Publikation einen Arrhenius-Ausdruck an.

**Tabelle 4.11:** Arrhenius-Parameter und Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Alkoxy-Radikalen mit NO<sub>2</sub> bei Zimmertemperatur ( $k_{295}$ ) aus bisher publizierten direkten kinetischen Untersuchungen per LP/LIF und Vergleich mit dieser Arbeit bzw. Vorhersagen aus Struktur-Aktivitäts-Relationen (SAR).

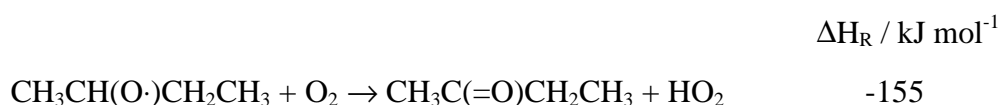
Radikal	T-Bereich / K	A / (10 <sup>-11</sup> cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	E <sub>a</sub> / (kJ mol <sup>-1</sup> )	k <sup>∞</sup> <sub>295</sub> / (10 <sup>-11</sup> cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	Referenz
CH <sub>3</sub> O	295, 390	—	—	2,0 ± 0,4	<i>Frost et al.</i> [1990]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	295	—	—	2,8 ± 0,3	<i>Frost et al.</i> [1990]
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	295	—	—	3,6 ± 0,4	<i>Mund et al.</i> [1998]
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	295	—	—	3,3 ± 0,3	<i>Mund et al.</i> [1998]
	295-378	1,48 ± 0,76	-2,18 ± 1,34	3,68 ± 0,16	<i>Balla et al.</i> [1985]
<i>tert</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	223-305	0,35 ± 0,12	-4,6 ± 0,7	2,42 ± 0,11	diese Arbeit
2-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	223-305	0,86 ± 0,33	-3,3 ± 0,7	3,47 ± 0,23	diese Arbeit
Alle (SAR)	—	2.3	-1.25	3.8	<i>Atkinson</i> [1997a]



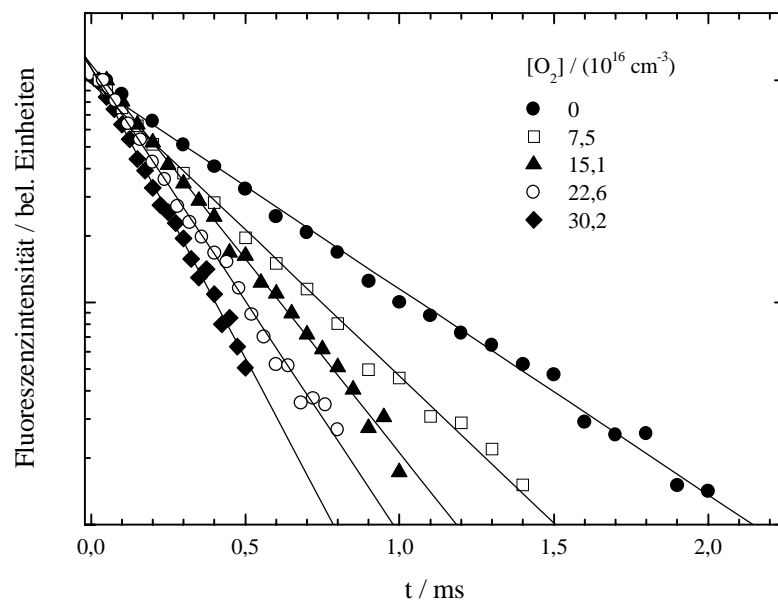
Verglichen mit dem iso-Propoxy-Radikal scheint auch, wie im Falle der Reaktion mit NO, die negative Temperaturabhängigkeit für die Reaktion von *tert*- und 2-Butoxy mit NO<sub>2</sub> anzuwachsen. *Atkinson* [1997a] sagt für die Reaktion aller Alkoxy-Radikale mit NO<sub>2</sub> im Rahmen der von ihm entwickelten SAR, welche auf relativen kinetischen Daten für die Radikale Methoxy, Ethoxy, iso-Propoxy, *tert*-Butoxy und *tert*-Amyloxy [*Batt*, 1987] basiert und auch in Tabelle 4.11 aufgenommen ist, eine kleinere Aktivierungsenergie aber dafür einen höheren A-Faktor für die Reaktion von 2-Butoxy mit NO<sub>2</sub> voraus. Im Gegensatz zum *tert*-Butoxy-Radikal ist jedoch die in dieser Arbeit bestimmte Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion von 2-Butoxy mit NO bei Zimmertemperatur dem vom *Atkinson* [1997a] vorhergesagtem Wert sehr nahe.

#### 4.2.3 Die Reaktion 2-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O + O<sub>2</sub> → Produkte

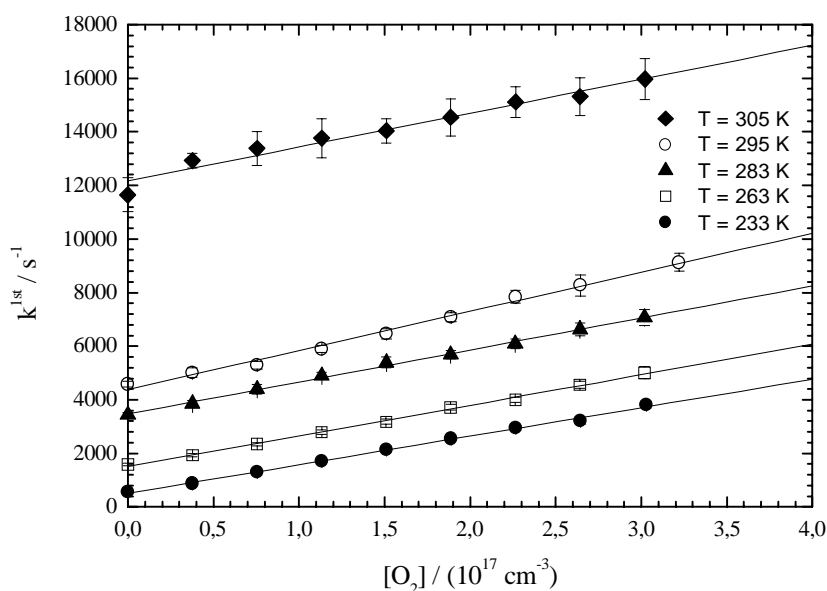
Die Reaktion des 2-Butoxy-Radikals mit Sauerstoff stellt neben seinem Zerfall den Hauptverlustprozeß in der Troposphäre dar [*Atkinson*, 1997b]. Es wird allgemein davon ausgegangen, daß alle primären und sekundären Alkoxy-Radikale mit Sauerstoff in einer bimolekularen  $\alpha$ -Wasserstoffabstraktion unter Bildung eines Hydroperoxy-Radikals (HO<sub>2</sub>) und einer entsprechenden Carbonyl-Komponente reagieren. Dabei zeigen alle Alkoxy-Radikale < C<sub>4</sub> eine positive Temperaturabhängigkeit. Im Falle des 2-Butoxy-Radikals bildet sich demnach neben dem Hydroperoxy-Radikal (HO<sub>2</sub>) als Carbonyl-Komponente Butanon nach folgender Reaktionsgleichung:



Die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die oben angegebene Reaktion erfolgte vollkommen analog zu dem bereits mehrmals zuvor beschriebenen Verfahren (Reaktionsbedingungen *pseudo*-erster Ordnung). In allen Fällen konnte ein monoexponentieller Abfall der Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit zwischen Photolyse- und Farbstofflaserpuls über mindestens drei Lebensdauern beobachtet werden. Typische Fluoreszenzabklingkurven bei T = 273 K sind in Abbildung 4.28 gezeigt.



**Abbildung 4.28:** Typische logarithmierte Abklingkurven des 2-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O nach der 351 nm Photolyse von  $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  2-Butylnitrit in Anwesenheit von 10 Torr Stickstoff und verschiedenen O<sub>2</sub>-Konzentrationen bei 273 K.  $[2\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}]_i \approx 6,4 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ .



**Abbildung 4.29:** Auftragung der ermittelten Geschwindigkeitkonstanten *pseudo*-erster Ordnung der Reaktion  $2\text{-C}_4\text{H}_9\text{O} + \text{O}_2$  gegen die O<sub>2</sub>-Konzentration bei verschiedenen Temperaturen. Badgas: N<sub>2</sub>,  $p = 10 \text{ Torr}$ ,  $[2\text{-C}_4\text{H}_9\text{ONO}]_0 = 2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ,  $[2\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}]_i \approx 6,4 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ .

Die O<sub>2</sub>-Konzentration wurde bei diesen Experimenten im Bereich  $(0-3) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  variiert, wobei Stickstoff als Badgas verwendet wurde. Die Anfangskonzentration der 2-Butoxy-Radikale kann mit  $\approx 6,4 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  abgeschätzt werden. Typische Korrelationen der ermittelten Geschwindigkeitskonstante *pseudo*-erster Ordnung mit der O<sub>2</sub>-Konzentration sind in Abbildung 4.29 dargestellt.

Die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von 2-Butoxy mit O<sub>2</sub> wurden im Temperaturbereich von T = 223-305 K bei p = 10 Torr gemessen. Die einzelnen erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten sind in der Tabelle 4.12 zusammengefaßt. Für Zimmertemperatur ergibt sich ein Wert von:

$$k_{\text{O}_2, 295\text{K}} = (1,39 \pm 0,30) \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad (10 \text{ Torr})$$

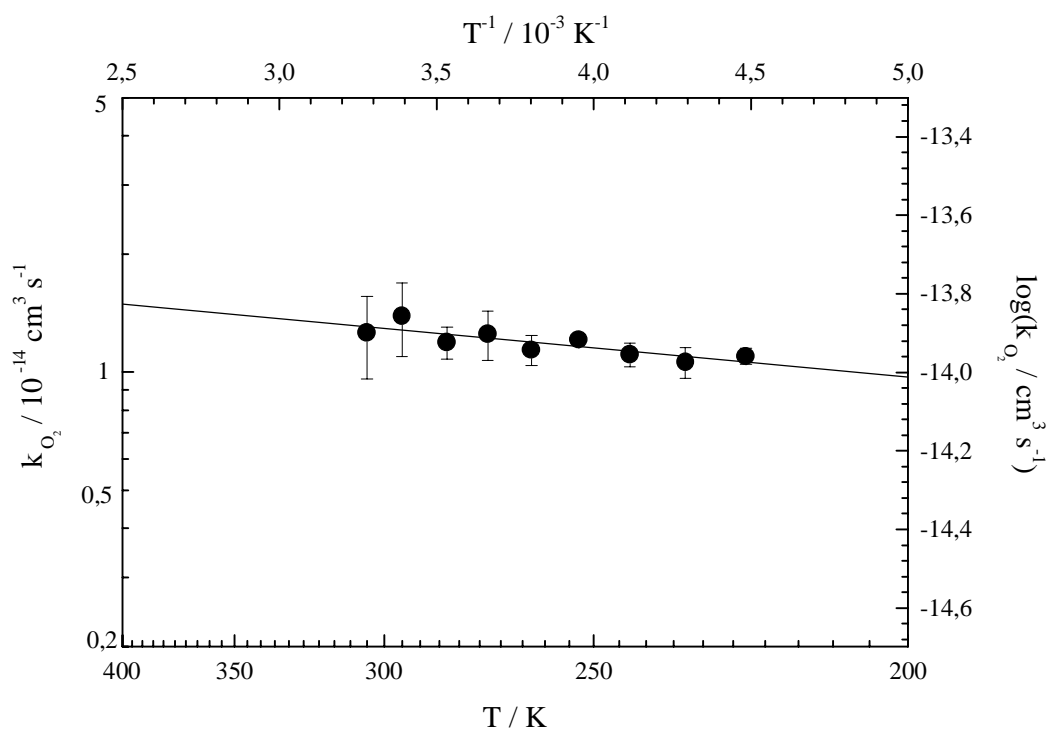
Die Abbildung 4.30 zeigt die entsprechende Arrhenius-Auftragung, aus der mit Hilfe der linearen Regression folgender Ausdruck erhalten werden konnte:

$$k_{\text{O}_2} = (2,3 \pm 1,0) \cdot 10^{-14} \cdot \exp\left[-\frac{(1,4 \pm 0,8) \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right] \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Die Messung der Geschwindigkeitskonstanten von 2-Butoxy mit Sauerstoff war mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft. Zum einen ist die Geschwindigkeitskonstante für diese Reaktion bei Zimmertemperatur mit  $\approx 1 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  recht klein, so daß zur signifikanten Verkürzung der Lebensdauer bzw. der reziproken Geschwindigkeitskonstanten *pseudo*-1.Ordnung  $1/k^{1\text{st}}$  der 2-Butoxy-Radikale hohe Sauerstoffkonzentrationen eingesetzt werden mussten. Sauerstoff ist aber für alle elektronisch angeregten Alkoxy-Radikale ein sehr effizientes Löschgase der Fluoreszenz [Lin et al., 1988], was eine Verschlechterung des Signal/Rausch-Verhältnisses mit zunehmender O<sub>2</sub>-Konzentration zur Folge hat. Der bei den Messungen maximal eingestellte Sauerstoffpartialdruck von 10 Torr ist daher als entsprechender Kompromiß anzusehen. Zum anderen führt der schon bei recht tiefen Temperaturen (T>253 K) einsetzende unimolekulare Zerfall des 2-Butoxy-Radikals zu einem höheren statistischen Fehler des gemessenen Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung bei

**Tabelle 4.12:** Zusammenfassung der Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion:  $2\text{-C}_4\text{H}_9\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Produkte}$  für verschiedene Temperaturen, Badgas:  $\text{N}_2$ ,  $p = 10$  Torr.

T / K	$k_{\text{O}_2} / (10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1})$
223	$1,09 \pm 0,06$
233	$1,06 \pm 0,10$
243	$1,10 \pm 0,08$
253	$1,21 \pm 0,05$
263	$1,14 \pm 0,10$
273	$1,25 \pm 0,18$
283	$1,19 \pm 0,11$
295	$1,39 \pm 0,30$
305	$1,26 \pm 0,30$

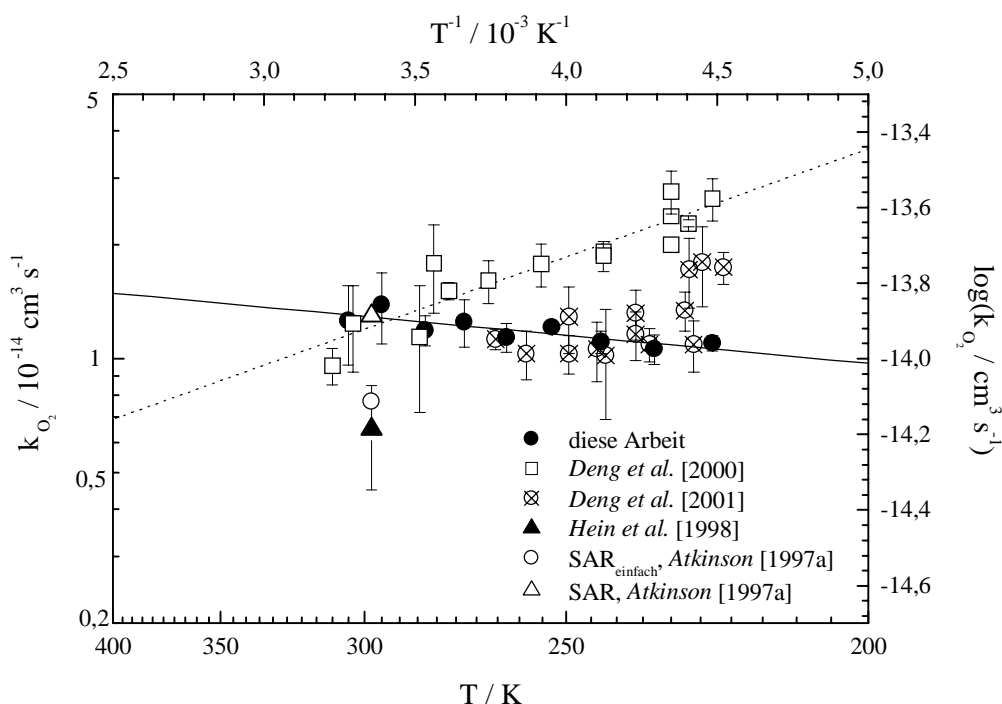


**Abbildung 4.30:** Arrhenius-Darstellung der bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion  $2\text{-C}_4\text{H}_9\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Produkte}$ ,  $p_{\text{tot}} = 10$  Torr ( $\text{N}_2$ ).

den Temperaturen  $T = 295$  und  $305$  K, da die Verkürzung der Lebensdauer der 2-Butoxy-Radikale mit ansteigender Sauerstoffkonzentration klein im Vergleich zum Ordinatenabschnitt in der Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten *pseudo*-1.Ordnung gegen die  $O_2$ -Konzentration ist (siehe Abbildung 4.29). Insgesamt variiert die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion von 2-Butoxy mit  $O_2$  im Temperaturbereich von  $223 - 305$  K nur um ca. 30 %, was einen relativ großen Fehler der oben angegebenen Aktivierungsenergie auf dem  $2\sigma$ -Niveau bedingt. Eine leicht positive Aktivierungsenergie der Reaktion ist jedoch auf diesem statistischen Niveau sigifikant.

*Hein et al.* [1998] bestimmte indirekt mit Hilfe von simultaner zeitaufgelöster Detektion von OH und  $NO_2$  und unter Annahme eines Reaktionsmechanismus für die Oxidationskette des entsprechenden Alkyl-Radikals in einer NO-reichen Umgebung die Geschwindigkeitskonstante von 2-Butoxy mit  $O_2$  bei Zimmertemperatur zu  $k_{298\text{ K}} = (6,5 \pm 2,0) \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Dieser Wert ist im Rahmen der Meßgenauigkeit der von *Hein et al.* [1998] benutzten experimentellen Methode durchaus konsistent mit dem in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnis.

*Deng et al.* [2000] setzten, wie in dieser Arbeit, die Laser-induzierte Fluoreszenz zur Analyse der 2-Butoxy ein, wobei zur Erzeugung der 2-Butoxy-Radikale die 355 nm Photolyse von 2-Butylnitrit zum Einsatz kam. Auch sie untersuchten diese Reaktion temperaturabhängig im Bereich  $T = 223-311$  K und fanden einen Ausdruck für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von  $k = (1,33 \pm 0,43) \cdot 10^{-15} \exp[(5,48 \pm 0,69) \text{ kJ mol}^{-1} / RT] \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , der anders als der in dieser Arbeit eine „negative Aktivierungsenergie“ beinhaltet und somit mit den Ergebnissen dieser Arbeit nicht in Einklang ist. Der von *Deng et al.* [2000] angegebene Wert für die Geschwindigkeitskonstante bei Zimmertemperatur stimmt aber mit  $k_{298\text{ K}} = (1,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  erstaunlicherweise sehr gut mit der in dieser Arbeit gemessenen Geschwindigkeitskonstante überein. In einer späteren Publikation revidierten *Deng et al.* [2001] den Arrhenius-Ausdruck für den Temperaturbereich  $T = 221-266$  K zu  $k = (1,2 \pm 1,0) \cdot 10^{-15} \exp[(4,6 \pm 1,6) \text{ kJ mol}^{-1} / RT] \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , den sie mit Hilfe einer anderen geometrischen LIF-Anordnung erhielten, um den Einfluß sekundärer chemischer Prozesse zu minimieren. Die Abbildung 4.31 zeigt einen Vergleich der in der Arbeit erhaltenen Ergebnisse mit Literaturdaten. Aus dieser Abbildung wird ersichtlich, daß die in der späteren Publikation von *Deng et al.* [2001] präsentierten Geschwindigkeitskonstanten bis zu 60 % kleiner als die zuerst veröffentlichten Geschwindigkeitskonstanten sind und im Tieftemperaturbereich sehr gut mit den in dieser Arbeit erhaltenen Werten übereinstimmen. Obwohl die von *Deng et al.* [2001] in



**Abbildung 4.31:** Arrhenius-Darstellung der bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion  $2\text{-C}_4\text{H}_9\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Produkte}$  und Vergleich mit Literaturwerten.

der zweiten Publikation präsentierten Daten ein große Streuung aufweisen, insistieren die Autoren auf eine signifikante „negative Aktivierungsenergie“ für die Reaktion von 2-Butoxy mit Sauerstoff, die aber nur sehr schwierig mit dem Mechanismus einer direkten H-Abstraktion zu vereinbaren ist. Ein ähnliches Ergebnis erhielten diese Autoren auch für die Reaktion von 3-Pentoxy mit Sauerstoff. Die Tabelle 4.13 faßt die Ergebnisse direkter Untersuchungen zur Kinetik der Reaktion der Alkoxy-Radikale mit O<sub>2</sub> zusammen.

Wie dieser Tabelle zu entnehmen ist, ergibt sich für alle Alkoxy-Radikale kleiner C<sub>4</sub> eine positive Temperaturabhängigkeit für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante. Nur das von *Deng et al.* [2000/2001] untersuchte 2-Butoxy und 3-Pentoxy-Radikal zeigen eine negative Temperaturabhängigkeit für die Sauerstoffreaktion. Tatsächlich scheint die Aktivierungsenergie für die Sauerstoffreaktion mit zunehmender Größe des Radikals tendenziell abzunehmen, so daß eine negative Aktivierungsenergie für 2-Butoxy und 3-Pentoxy für die Sauerstoffreaktion durchaus im Trend liegt. *Deng et al.* [2000/2001] stützen die Interpretation ihrer Ergebnisse auf zwei theoretische Arbeiten von *Jungkamp et al.* [1996] und *Bofill et al.* [1999], die für die Re-

**Tabelle 4.13:** Arrhenius-Parameter und Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Alkoxy-Radikalen mit O<sub>2</sub> bei Zimmertemperatur (k<sub>295</sub>) aus bisher publizierten direkten kinetischen Untersuchungen per LP/LIF und Vergleich mit dieser Arbeit bzw. Vorhersagen aus Struktur-Aktivitäts-Relationen (SAR).

Radikal	T-Bereich / K	A / (10 <sup>-14</sup> cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	E <sub>a</sub> / (kJ mol <sup>-1</sup> )	k <sub>295</sub> / (10 <sup>-15</sup> cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	Referenz
CH <sub>3</sub> O	298-450	5,5 ± 2,0	8,3	1,9	<i>Lorenz et al.</i> [1985]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	295-411	7,1 ± 0,7	4,6 ± 0,5	9,5	<i>Hartmann et al.</i> [1990]
	295-354	2,4 ± 0,9	2,7 ± 1,0	8	<i>Fittschen et al.</i> [1999]
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	223-303	1,4 ± 0,6	0,9 ± 0,5	9,6 ± 1,4	<i>Mund et al.</i> [1998]
	298-381	2,5 ± 0,5	2,0 ± 0,5	10,7	<i>Fittschen et al.</i> [1999]
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	218-313	1,0 ± 0,3	1,8 ± 0,4	6,0 ± 1,0	<i>Mund et al.</i> [1998]
	295-384	1,51 ± 0,70	1,63 ± 1,17	7,06 ± 0,56	<i>Balla et al.</i> [1985]
	288-364	1,6 ± 0,2	2,2 ± 0,2	6,5	<i>Fittschen et al.</i> [1999]
2-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	223-305	2,3 ± 1,0	1,4 ± 0,8	13,9 ± 3	diese Arbeit
	223-311	0,133 ± 0,043	-5,48 ± 0,69	12 ± 4	<i>Deng et al.</i> [2000]
	221-266	0,12 ± 0,10	-4,6 ± 1,6	7,8	<i>Deng et al.</i> [2001]
3-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O	220-285	0,41 ± 0,12	-2,6 ± 0,6	12 ± 6	<i>Deng et al.</i> [2001]
SAR <sub>primär</sub>	< 600	6,0	4,57	9,3	<i>Atkinson</i> [1997b]
SAR <sub>sekundär</sub>	< 600	1,5	1,66	7,6	<i>Atkinson</i> [1997b]

aktion von CH<sub>3</sub>O + O<sub>2</sub> einen Mechanismus vorschlagen, der entweder über ein Trioxy-Radikal-Intermediat (CH<sub>3</sub>OOO·) mit anschließenden Eliminierung von HO<sub>2</sub> [*Jungkamp et al.*, 1996] oder über eine direkte H-Abstraktion mit einer zyklischen Struktur und intermolekularer nicht kovalenter O···O-Wechselwirkung im Übergangszustand verläuft. In beiden Fällen könnte eine negative Temperaturabhängigkeit mit dem jeweiligen Mechanismus in Einklang gebracht wer-

den. Obwohl eine „negative Temperaturabhängigkeit“ das Potential für die Existenz einer Druckabhängigkeit liefert, konnte *Deng et al.* [2001] bei 243 K im Bereich von 50-150 Torr keine Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Sauerstoffreaktion von 2-Butoxy finden.

Als Fazit bleibt festzuhalten, daß die von *Deng et al.* [2000/2001] gemessenen Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von 2-Butoxy mit Sauerstoff bei Zimmertemperatur als auch im Falle der revidierten Daten bis auf drei Meßpunkte im Tieftemperaturbereich sehr gut mit den in dieser Arbeit bestimmten Geschwindigkeitskonstanten übereinstimmen. Eine kritischere Betrachtung der von *Deng et al.* [2001] publizierten revidierten Geschwindigkeitskonstanten im Bereich von  $T = 221-266$  K würde als Ergebnis keine „negative Aktivierungsenergie“, sondern eine ähnlich kleine Temperaturabhängigkeit ergeben, wie sie auch in dieser Arbeit angegeben wird.

Neben den auf experimentellen Arbeiten basierenden Literaturdaten liefert *Atkinson* [1997b] in einer umfassenden Zusammenstellung der Reaktionen von Alkoxy-Radikalen zwei voneinander unabhängige Struktur-Aktivitäts-Relationen (SARs) für die Sauerstoffreaktionen von Alkoxy-Radikalen. Während die erste SAR verhältnismäßig einfach ist, da sie lediglich zwischen primären und sekundären Radikalen unterscheidet, stellt die zweite SAR eine Korrelation zwischen der beobachteten Geschwindigkeitskonstante und der Reaktionsenthalpie her. Die erste SAR für primäre und sekundäre Alkoxy-Radikale lautet:

$$k_{\text{primär}}(\text{O}_2) = 6.0 \cdot 10^{-14} \cdot \exp(-550/T) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad (4.7)$$

$$k_{\text{sekundär}}(\text{O}_2) = 1.5 \cdot 10^{-14} \cdot \exp(-200/T) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad (4.8)$$

Diese SAR liefert bei  $T = 295$  K für primäre Radikale einen Wert von  $k_{\text{primär}}(\text{O}_2) = 9,5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  und für sekundäre Alkoxy-Radikale eine Geschwindigkeitskonstante von  $k_{\text{sekundär}}(\text{O}_2) = 7,6 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Die so ermittelte Geschwindigkeitskonstante für die Sauerstoffreaktion von 2-Butoxy ist damit fast um den Faktor zwei kleiner als die in dieser Arbeit gemessene. In Anbetracht der Tatsache, daß diese SAR lediglich zwischen primären und sekundären Alkoxy-Radikalen unterscheidet und somit der exakten Struktur des Alkoxy-Radikals nicht Rechnung trägt, ist die Übereinstimmung jedoch hinreichend gut. Die aus der einfachen SAR abgeschätzten Geschwindigkeitskonstanten sind zum Vergleich mit den Daten für die anderen Alkoxy-Radikale ebenfalls mit in die Tabelle 4.13 aufgenommen.



Die zweite von *Atkinson* [1997b] entwickelte SAR lautet:

$$k_{298\text{ K}}(\text{O}_2) = 4 \cdot 10^{-19} \cdot n \cdot \exp(-0.28 \cdot \Delta H_{\text{R}}) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad (4.9)$$

$n$  : Anzahl abstrahierbarer H-Atome

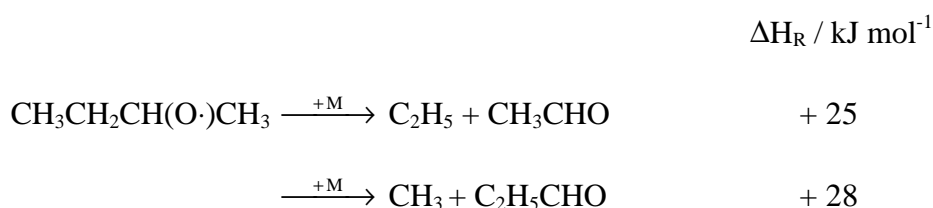
$\Delta H_{\text{R}}$ : Enthalpie der  $\text{O}_2$ -Reaktion bei 298 K in  $\text{kcal mol}^{-1}$

Mit ihrer Hilfe ergibt sich für  $T = 298 \text{ K}$  eine Geschwindigkeitskonstante von  $k_{298\text{ K}}(\text{O}_2) = 1,3 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Obwohl zur Herleitung obiger Gleichung lediglich drei Alkoxy-Radikale berücksichtigt wurden: Methoxy, Ethoxy und iso-Propoxy [*Atkinson*, 1997b] und erhebliche Unsicherheiten in den Reaktionsenthalpien  $\Delta H_{\text{R}}$  existieren, die hauptsächlich durch nicht bekannte und daher abgeschätzte Bildungsenthalpien der Alkoxy-Radikale bedingt sind, kann die Übereinstimmung mit dem in dieser Arbeit bei Zimmertemperatur gemessenen Wert als hervorragend bezeichnet werden.

Es bleibt damit festzuhalten, daß die von *Atkinson* [1997b] entwickelte einfache SAR zwar die Größenordnung der Sauerstoffgeschwindigkeitskonstante liefern kann, jedoch zur besseren Abschätzung der Geschwindigkeitskonstanten die verbesserte SAR nach Gleichung 4.9 herangezogen werden sollte.

#### 4.2.4 Unimolekularer Zerfall des 2- $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$ -Radikals

Das 2-Butoxy-Radikal weist zwei Zerfallskanäle auf, von denen einer zum Ethyl und Acetaldehyd und der andere zum Methyl und Propanal führt. Die Endothermizitäten beider Reaktionen unterscheiden sich nur um  $2,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ , aber die Barriere für den Zerfall in Ethyl und Acetaldehyd ist mit  $49 \text{ kJ mol}^{-1}$  wesentlich kleiner als die des zweiten Zerfallskanals mit  $62 \text{ kJ mol}^{-1}$  [*Somnitz*, 1999]:



Der erste Zerfallskanal in Ethyl und Acetaldehyd ist somit stark bevorzugt und die kombinierten *ab initio*/RRKM-Rechnungen von *Somnitz* [1999] indizieren, daß unter den gewählten experimentellen Bedingungen ( $T = 260 - 300 \text{ K}$ ,  $p(\text{N}_2) = 5\text{-}520 \text{ Torr}$ ) nahezu ausschließlich der erste Zerfallskanal beobachtet werden kann. Die Ermittlung eines entsprechenden Verzweigungsverhältnisses wäre nur mit Hilfe einer aufwendigen Produktanalyse möglich, welche im Rahmen dieser Arbeit aber nicht durchgeführt wurde.

Die Ermittlung der Zerfallskonstanten des 2-Butoxy-Radikals erfolgte analog zum dem in Kapitel 4.1.5 beschriebenen Prozedere. Bei der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten des unimolekularen Zerfalls ist zu berücksichtigen, daß unter den in dieser Arbeit gewählten experimentellen Bedingungen (Bedingungen *pseudo*-1.Ordnung) der 2-Butoxy-Konzentrationsabfall zum einen durch den unimolekularen Zerfall und zum anderen auch durch die bimolekulare Reaktion mit der photochemischen Vorläufersubstanz 2-Butylnitrit und durch andere physikalisch-chemische Verlustprozesse, wie Diffusion aus dem Beobachtungsvolumen und Reaktion mit etwaigen Verunreinigungen, bestimmt wird:



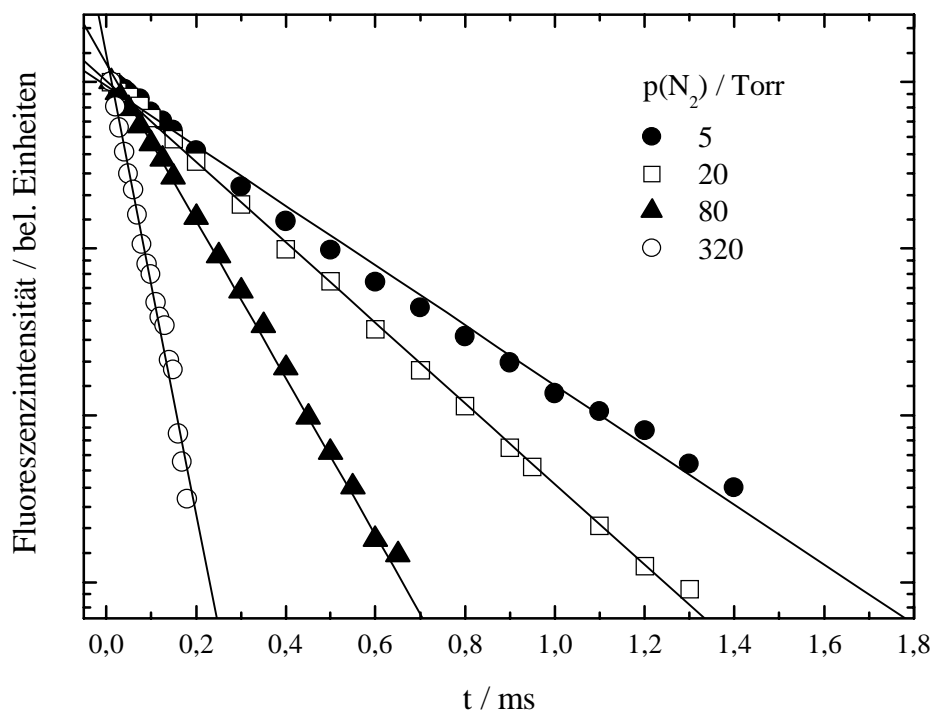
Folglich gehorcht der Konzentrationsabfall der 2-Butoxy-Radikale einem Geschwindigkeitsgesetz *pseudo*-1.Ordnung:

$$\frac{d[2 - \text{C}_4\text{H}_9\text{O}]}{dt} = -k_{\text{obs}}^{\text{1st}}[2 - \text{C}_4\text{H}_9\text{O}] \quad (4.10)$$

Dabei setzt sich die gesamte und somit experimentell zu beobachtende Geschwindigkeitskonstante *pseudo*-1.Ordnung aus den folgenden Anteilen zusammen:

$$k_{\text{obs}}^{\text{1st}} = k_{\text{Diff}}^{\text{1st}} + k_{\text{Zerfall}}^{\text{1st}} + k_{\text{Verunr.}}^{\text{1st}} + k_{\text{Di-tert-Butylperoxid}}[2 - \text{C}_4\text{H}_9\text{ONO}] \quad (4.11)$$

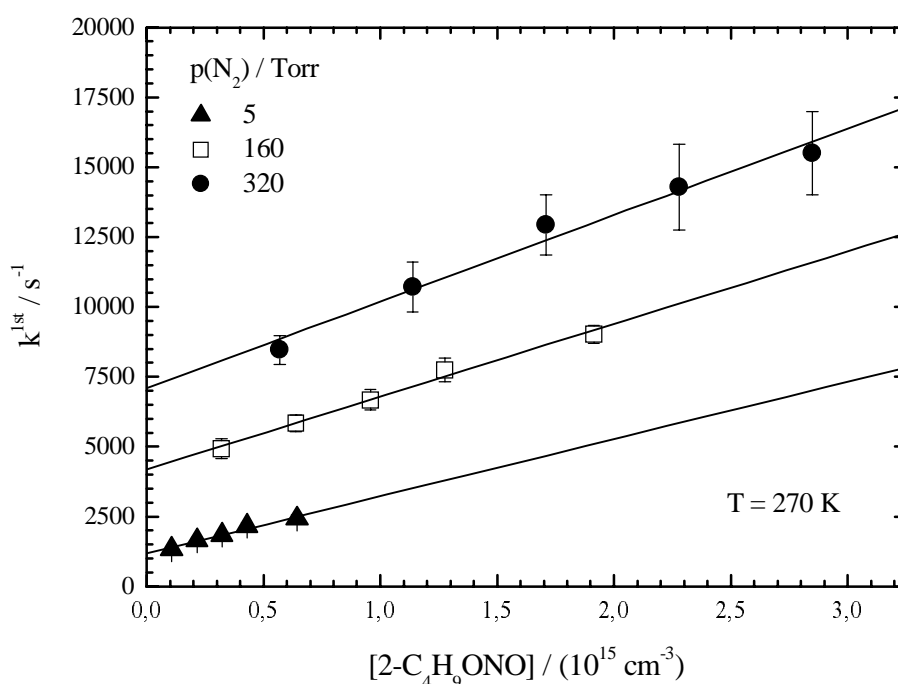
Die zu beobachtende Geschwindigkeitskonstante *pseudo*-1.Ordnung  $k_{\text{obs}}^{\text{1st}}$  für das 2-Butoxy-Radikal wurde aus den Auftragungen der logarithmierten Fluoreszenzintensität gegen die Verzögerungszeit zwischen Photolyse- und Farbstofflaserpuls erhalten. Die Abbildung 4.32 zeigt typische logarithmierte Fluoreszenzabklingkurven des 2-Butoxy-Radikals bei  $T = 270 \text{ K}$  und verschiedenen Gesamtdrücken.



**Abbildung 4.32:** Typische logarithmierte Abklingkurven des 2-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O nach der 351 nm Photolyse von 2-Butylnitrit bei  $T = 270 \text{ K}$  und verschiedenen Stickstoff Gesamtdrücken.  $[2\text{-C}_4\text{H}_9\text{ONO}] = 0,2\text{-}3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ,  $[2\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}]_i \leq 1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .

Um den Einfluß der Reaktion der 2-Butoxy-Radikale mit 2-Butylnitrit und eventuellen Verunreinigungen auf die gemessenen Geschwindigkeitskonstante *pseudo*-1.Ordnung zu untersuchen, wurden Experimente mit unterschiedlichen Vorläuferkonzentrationen bei allen Drücken und Temperaturen durchgeführt. Messungen erfolgten im Druckbereich von  $p = 5 - 520 \text{ Torr}$  und einem Temperaturbereich  $T = 260 - 300 \text{ K}$ , wobei Stickstoff als Badgas zum Einsatz kam. Die Konzentration des photochemischen Vorläufers 2-Butylnitrit wurde im Bereich  $[2\text{-}$

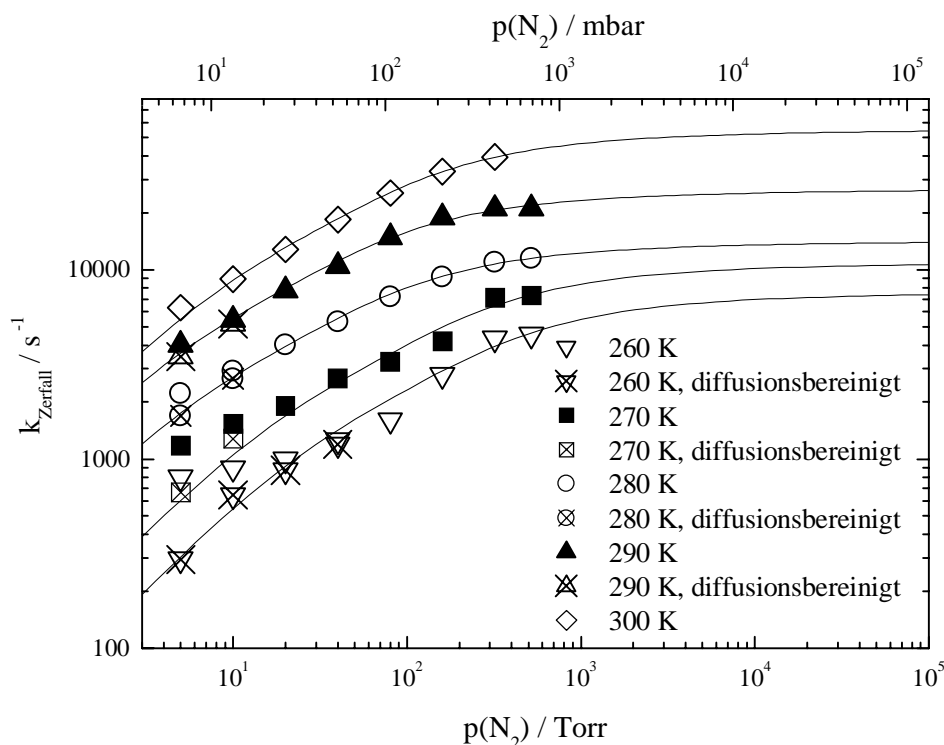
$C_4H_9ONO] = (0,2 - 3) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  variiert. Um Probleme mit zu hohen Radikalkonzentrationen zu vermeiden, wurde im oberen Konzentrationsbereich die Photolyselaserleistung reziprok zur Konzentration an 2-Butylnitrit variiert, so daß die 2-Butoxy-Radikalkonzentration  $\leq 1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^{-3}$  gehalten werden konnte. Die Geschwindigkeitskonstante des unimolekularen Zerfalls  $k_{\text{Zerfall}}^{\text{1st}}$  läßt sich durch die Extrapolation der gemessenen Geschwindigkeitskonstante *pseudo*-1.Ordnung auf eine Vorläuferkonzentration von  $[2-C_4H_9ONO] = 0 \text{ cm}^{-3}$  ermitteln. Ein Beispiel dieser Prozedur bei  $T = 270 \text{ K}$  und verschiedenen Gesamtdrücken ist in Abbildung 4.33 dargestellt.



**Abbildung 4.33:** Auftragung der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten *pseudo*-erster Ordnung gegen die 2-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>ONO-Konzentration bei  $T = 270 \text{ K}$ . Badgas: N<sub>2</sub>,  $[2-C_4H_9O]_i \leq 1,2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .

Aus den Auftragungen der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten *pseudo*-erster Ordnung gegen die 2-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>ONO-Konzentration ergibt sich eine Geschwindigkeitskonstante von  $k = (2 \pm 1) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , temperaturunabhängig im Bereich zwischen 260 und 300 K, für die Reaktion der 2-Butoxy-Radikale mit 2-Butylnitrit und eventuell in der Gasmischung mitgeführten Verunreinigungen. Dieses Ergebnis ist konsistent mit dem von *Fittschen et al.* [2000] angegebenen

Wert von  $k = (5 \pm 2) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  für die Reaktion von *tert*-Butoxy-Radikalen mit dem photochemischen Vorläufersubstanz *tert*-Butylnitrit. Der Diffusionsanteil  $k_{\text{Diff}}^{\text{1st}}$  läßt sich nicht durch eine einfache Extrapolation eliminieren, sondern die mit dem oben beschriebenen Verfahren ermittelte Geschwindigkeitskonstante des unimolekularen Zerfalls muß um diesen entsprechenden Betrag korrigiert werden.



**Abbildung 4.34:** Fall-off Kurven der Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung des unimolekularen Zerfalls von 2-Butoxy bei verschiedenen Temperaturen.

Die Abbildung 4.34 faßt die Ergebnisse der druck- und temperaturabhängigen Messungen zusammen. Wie dieser Abbildung zu entnehmen ist, zeigen sich diffusionsbedingte signifikante Abweichungen vom idealen Fall-off-Verhalten bei den Temperaturen 270-290 K unterhalb von  $p = 20$  Torr bei  $T = 260$  K jedoch im Bereich  $p = 5 - 40$  Torr. Im Vergleich zu den Experimenten zum *tert*-Butoxy-Zerfall (Kapitel 4.1.5) zeigt die Diffusion einen signifikant stärkeren Einfluß auf die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten *pseudo*-1. Ordnung. Dies liegt darin begründet, daß bei den in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchungen das Photolyselaserprofil

zur Vergrößerung der Laserfluenz mit Hilfe von Quarzlinsen auf die Hälfte verkleinert wurde, was eine Vervierfachung der diffusionsbedingten Geschwindigkeitskonstante zur Folge hat. Die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten *pseudo*-1. Ordnung wurden um den in Anhang 6.4 abgeleiteten Ausdruck für die diffusionsbedingte Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{Diff}} = 2 D_i \delta$  [mit  $D_{\text{iso-Butanol, 1 atm, 295 K}} = 0,9 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ;  $\delta = 17,3 \text{ cm}^2$  für das mit einer Kombination aus Quarzlinsen auf die Hälfte verkleinerte Photolyslaserprofil mit FWHM = 0,4 cm] korrigiert.

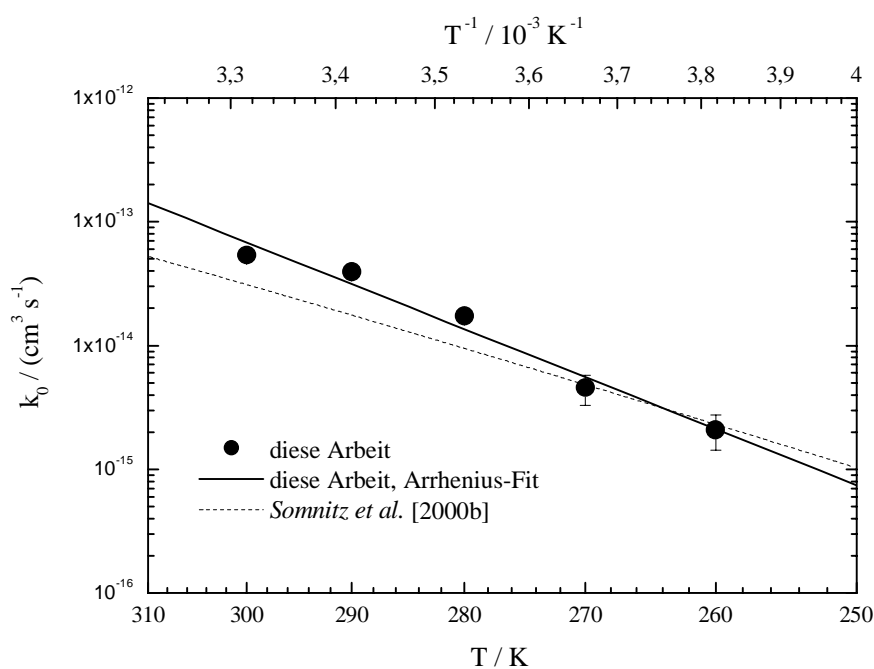
Zur analytischen Beschreibung der Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten unimolekularer Reaktionen wurde, wie bereits unter Kapitel 4.1.5, der folgende von Troe [1983] entwickelte approximative Ausdruck verwendet:

$$k_{\text{uni}}(p, T) = \frac{k_0 \times [M]}{1 + \frac{k_0 \times [M]}{k_\infty}} \times F_c \left( 1 + \left[ \log \left( \frac{k_0 \times [M]}{k_\infty} \right) \right]^2 \right)^{-1} \quad (4.12)$$

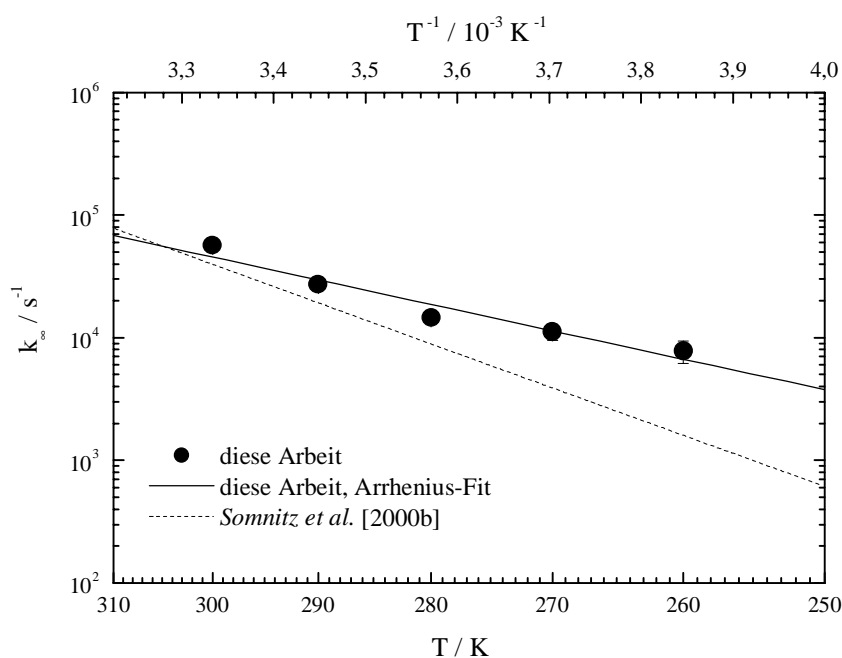
Mit Hilfe der oben angegebenen Beziehung und unter Annahme eines Wertes für den zentralen broadening-Faktor von  $F_c = 0,6$  lassen sich die Grenzwertgeschwindigkeitskonstanten  $k_0$  und  $k_\infty$  als Funktion von der Temperatur bestimmen. Die Ergebnisse dieser Analyse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

**Tabelle 4.14:** Temperaturabhängigkeit der Grenzwertgeschwindigkeitskonstanten  $k_0$  und  $k_\infty$  des unimolekularen Zerfalls von 2-Butoxy-Radikalen.

T / K	$k_0 / (10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1})$	$k_\infty / \text{s}^{-1}$
$260 \pm 2$	$2,08 \pm 0,66$	$7777 \pm 1603$
$270 \pm 2$	$4,53 \pm 1,22$	$11172 \pm 1640$
$280 \pm 2$	$17,3 \pm 1,3$	$14469 \pm 377$
$290 \pm 2$	$39 \pm 3,5$	$27117 \pm 814$
$300 \pm 2$	$53,4 \pm 2$	$56182 \pm 1056$



**Abbildung 4.35:** Temperaturabhängigkeit der Grenzgeschwindigkeitskonstante  $k_0$  des unimolekularen Zerfalls des 2-Butoxy Radikals und Vergleich mit der Literatur.



**Abbildung 4.36:** Temperaturabhängigkeit der Grenzgeschwindigkeitskonstante  $k_\infty$  des unimolekularen Zerfalls des 2-Butoxy Radikals und Vergleich mit der Literatur.

Eine Analyse der unter den Abbildungen 4.35 und 4.36 dargestellten Meßpunkte liefert für den untersuchten Druck- und Temperaturbereich folgende Ausdrücke für die Grenzwertgeschwindigkeitskonstanten:

$$k_0 = 4,4 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left[-\frac{(56,4 \pm 5,4) \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right] \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$k_\infty = 1,2 \cdot 10^{10} \cdot \exp\left[-\frac{(31,1 \pm 4,4) \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right] \text{ s}^{-1}$$

Der unimolekulare Zerfall des 2-Butoxy-Radikals war bereits in der Vergangenheit Gegenstand mehrerer experimenteller Untersuchungen. Im Gegensatz zu den Experimenten dieser Arbeit wurde das 2-Butoxy-Radikal jedoch meist weder selektiv erzeugt noch direkt nachgewiesen, sondern die entsprechende Zerfallskonstante bei einem Druck von 1000 mbar relativ zu der Reaktion der 2-Butoxy-Radikale mit NO oder O<sub>2</sub> in Smog-Kammer-Experimenten bestimmt. Eine systematische Untersuchung der Druck- und Temperaturabhängigkeit des 2-Butoxy-Zerfalls, wie sie in dieser Arbeit erfolgte, wurde bisher zumindest auf experimentellem Wege nicht durchgeführt.

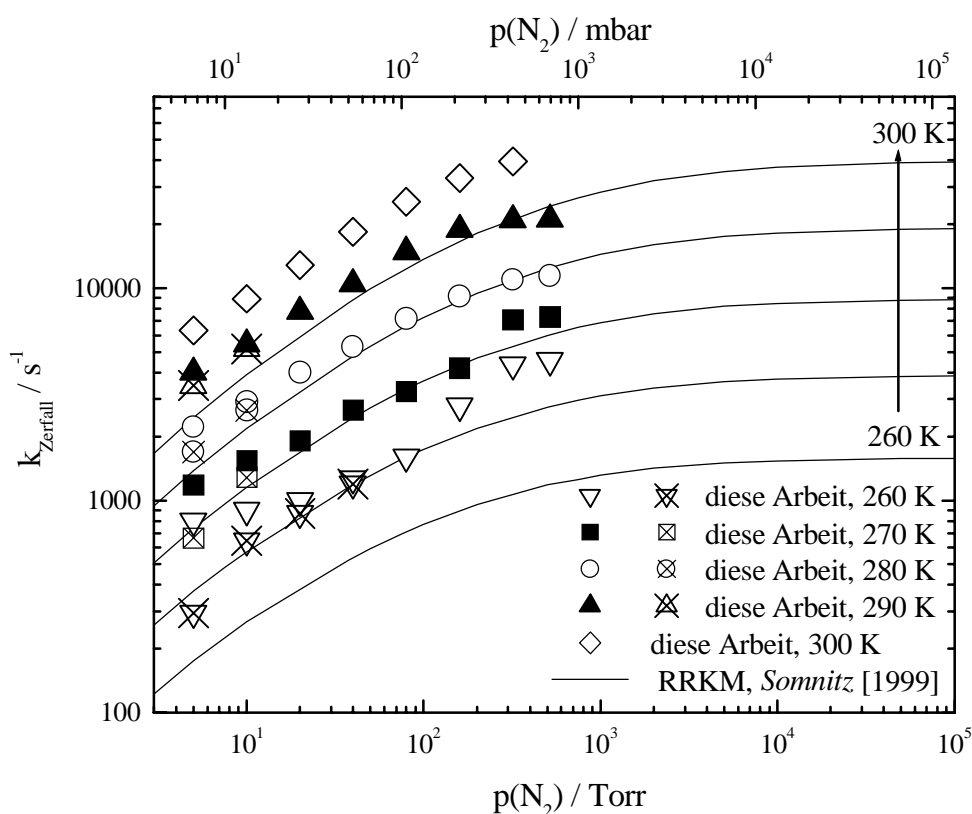
*Batt et al.* [1976] bestimmten die 2-Butoxy-Zerfallskonstanten relativ zur Reaktion mit NO im Temperaturbereich von 440-470 K bei 1000 mbar. Mit Hilfe der von *Batt et al.* [1976] angegebenen Arrhenius-Parameter errechnet sich für 295 K eine Geschwindigkeitskonstante von  $k_{\text{Zerfall}} = 6,5 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ . Bei der Bewertung dieser Geschwindigkeitskonstante ist jedoch zu berücksichtigen, daß Aussagen über die Zerfallskonstante bei anderen Temperaturen als den für die experimentellen Untersuchungen verwendeten nur mit äußerster Vorsicht gemacht werden können.

In den Untersuchungen von *Carter et al.* [1979] und *Cox et al.* [1981] erfolgte die Messung der 2-Butoxy-Zerfallskonstante relativ zu der Reaktion mit O<sub>2</sub>. Mit dem aktuell empfohlenen Wert von  $8 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  für die Reaktion sekundärer Alkoxy-Radikale mit O<sub>2</sub> errechnet sich eine Zerfallskonstante von  $2,5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$  bzw.  $2,1 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ . Diese beiden Ergebnisse zeigen gute Übereinstimmung mit dem in dieser Arbeit erhaltenen Wert von  $2,3 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ , der sich aus den Parametern des entsprechenden Troe-Fits der hier erhaltenen Meßergebnisse bei Zimmertemperatur errechnet. Die von *Atkinson* [1997b] entwickelte und bereits in Kapitel 4.1.5 vorge-



stellte Struktur-Aktivitäts-Relation (SAR) liefert für den 2-Butoxy-Zerfall bei 1000 mbar und 298 K einen Wert von  $1,2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ .

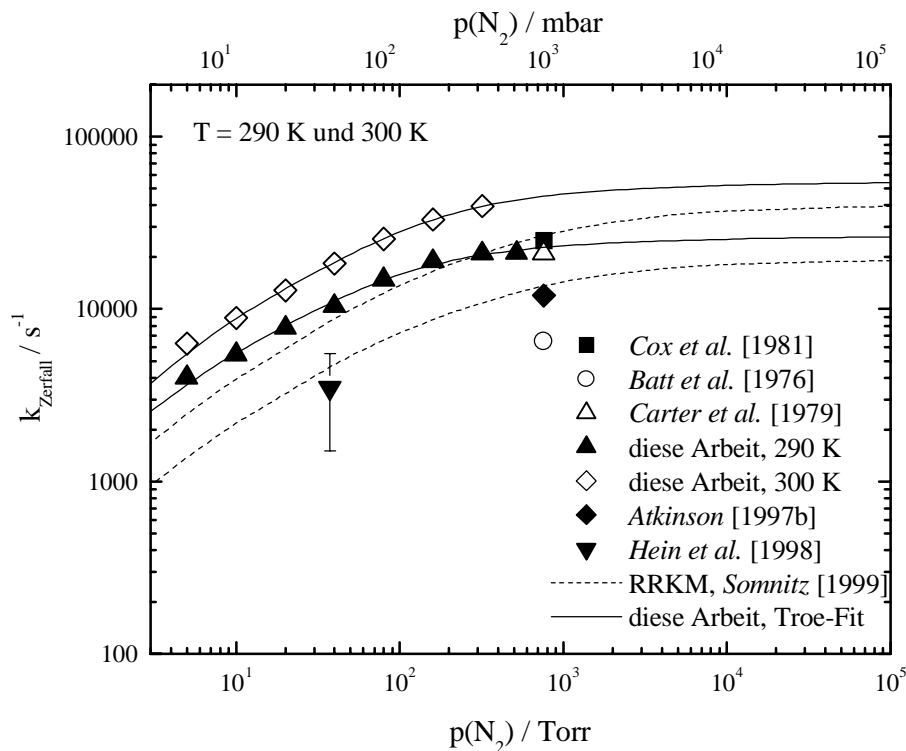
*Hein et al.* [1998] bestimmte indirekt mit Hilfe von simultaner zeitaufgelöster Detektion von OH und  $\text{NO}_2$  und unter Annahme eines Reaktionsmechanismus für die durch einen Laserpuls initiierte Oxidationskette des entsprechenden Alkyl-Radikals in einer NO-reichen Umgebung die Zerfallsgeschwindigkeitskonstante von 2-Butoxy bei 50 mbar und Zimmertemperatur zu  $(3,5 \pm 2,0) \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ . Dieser Wert ist unter Berücksichtigung der angegebenen Fehlergrenzen ca. um den Faktor zwei kleiner als die in dieser Arbeit bei 50 mbar und Zimmertemperatur erhaltene Zerfallskonstante von  $1,1 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ . Die unimolekularen Reaktionen von primären und sekundären Alkoxy-Radikalen wurden erst kürzlich von *Somnitz* [1999] mit Hilfe kombinierter *ab initio*/RRKM-Rechnungen untersucht. Die Ergebnisse dieser Studie für das 2-Butoxy-Radikal sind zusammen mit den hier präsentierten Ergebnissen im direkten Vergleich in Abbildung 4.37 dargestellt.



**Abbildung 4.37:** Fall-off Kurven der Geschwindigkeitskonstanten des unimolekularen Zerfalls von 2-Butoxy und Vergleich mit *ab initio*/RRKM-Rechnungen.

Berechnete und experimentell ermittelte Geschwindigkeitskonstanten weichen maximal um den Faktor 2-2,5 voneinander ab. Die Übereinstimmung der Daten kann daher als gut bezeichnet werden; insbesondere vor dem Hintergrund, daß eine Anpassung der theoretisch berechneten Daten an die experimentellen Meßwerte nicht stattgefunden hat. *Somnitz* [1999] gibt für die Temperaturabhängigkeit der Grenzggeschwindigkeitskonstanten für den Temperaturbereich von 220-300 K folgende Ausdrücke an:  $k_0 = 1,08 \cdot 10^{-3} \cdot (T/300\text{K})^{-7,92} \exp[-60,5\text{kJ mol}^{-1}/RT] \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  und  $k_\infty = 5,16 \cdot 10^{13} \cdot \exp[-52 \text{ kJ mol}^{-1}/RT] \text{ s}^{-1}$ . Zum besseren Vergleich sind diese Arrhenius-Ausdrücke auch in den Abbildungen 4.35 bzw 4.36 aufgenommen. Hier zeigt sich insbesondere für die Aktivierungsenergie der Hochdruckgeschwindigkeitskonstante mit  $52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  im Vergleich zu dem in dieser Arbeit erhaltenen Wert von  $31,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  eine weniger gute Übereinstimmung, die sich insbesondere bei tiefen Temperaturen bemerkbar macht.

Die Tabelle 4.19 enthält alle momentan zugänglichen Geschwindigkeitskonstanten des thermischen Zerfalls von 2-Butoxy-Radikalen, sowohl die experimentell gemessenen als auch die sich aus der *ab initio*/RRKM-Betrachtung ergebenden. Desweiteren ist in Tabelle 4.19 die aus der SAR (Gleichung 4.5 und 4.6) folgende Zerfallskonstante aufgeführt.



**Abbildung 4.38:** Fall-off Kurven der Geschwindigkeitskonstanten des unimolekularen Zerfalls von 2-Butoxy bei  $T = 290$  und  $300 \text{ K}$  und Vergleich mit der Literatur.

**Tabelle 4.19:** Zusammenstellung der bekannten Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten von 2-Butoxy-Radikalen bei  $295 \pm 5$  K sowie 1000 und 50 mbar.

p / mbar	$k_{\text{Zerfall}} / \text{s}^{-1}$	Methode	Referenz
1000	$6,5 \cdot 10^3$	Relative Studie	<i>Batt et al.</i> [1976]
	$2,5 \cdot 10^4$	Relative Studie	<i>Carter et al.</i> [1979]
	$2,1 \cdot 10^4$	Relative Studie	<i>Cox et al.</i> [1981]
	$2,3 \cdot 10^4$	LP/LIF	diese Arbeit
	$1,2 \cdot 10^4$	SAR	<i>Atkinson</i> [1997b]
	$1,4 \cdot 10^6$	<i>ab initio</i> / RRKM	<i>Somnitz</i> [1999]
50	$4,7 \cdot 10^3$	<i>ab initio</i> / RRKM	<i>Somnitz</i> [1999]
	$1,1 \cdot 10^4$	LP/LIF	diese Arbeit
	$(3,5 \pm 2) \cdot 10^3$	LIF/LLPA/Simulation	<i>Hein et al.</i> [1999]

LP: Laserphotolyse, LIF: Laser-induzierte Fluoreszenz, RRKM: *ab initio*/RRKM-Rechnungen, LLPA: Laserlangwegabsorption, SAR: Struktur-Aktivitäts-Relation

Die aus den theoretischen Berechnungen von *Somnitz* [1999] folgenden Fall-off-Kurven für  $T = 290$  und  $300$  K sind zusammen mit den Werten aus Tabelle 4.19 und den in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnissen in Abbildung 4.38 dargestellt. Man erkennt generell eine akzeptable Übereinstimmung zwischen dem theoretischen Wert und den experimentellen Daten. Lediglich die von *Batt et al.* [1976] bei 1000 mbar bestimmte Geschwindigkeitskonstante stimmt nicht mit den theoretischen Fall-off-Kurven und den übrigen Literaturwerten überein. Die Ursache der Abweichung muß darin gesucht werden, daß *Batt et al.* [1976] zum einen die Geschwindigkeitskonstante des 2-Butoxy-Zerfalls mit Hilfe einer Reaktivmethode bestimmt und zum anderen bei höheren Temperaturen gemessen haben und somit die Extrapolation auf Zimmertemperatur erwartungsgemäß mit einem großen Fehler verbunden ist.

## 5 Zusammenfassung

Alkoxy-Radikale (RO·) sind die zentralen Schlüsselintermediate im oxidativen Abbau von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) in der Troposphäre. Das weitere Schicksal dieser Alkoxy-Radikale in der Atmosphäre beeinflusst direkt die Zahl der NO/NO<sub>2</sub>-Konvertierungen in der Oxidationskette der VOCs und somit die Produktion von Ozon während der sommerlichen Photosmog-Episoden. Ziel der vorliegenden Arbeit war somit neben der spektroskopischen Charakterisierung der Alkoxy-Radikale ( $\geq C_3$ ), insbesondere der Butoxy-Radikale, auch die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten troposphärenchemisch-relevanter Elementarreaktionen (RO + O<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>, unimolekularer Zerfall, Isomerisierung) zur Erweiterung des bisher geringen Datensatzes kinetischer Parameter dieser Radikale.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde der Fluoreszenznachweis der Propoxy und Butoxy-Radikale untersucht. Zur Erzeugung der Alkoxy-Radikale diente die Photolyse geeigneter Vorläufermoleküle (Alkylnitrite bzw. Di-Alkylperoxide) mit Hilfe eines Excimerlasers. Der Nachweis der Alkoxy-Radikale im elektronischen Grundzustand erfolgte mit Hilfe der Laser-induzierten Fluoreszenz (LIF), wogegen die elektronisch angeregten Alkoxy-Radikale durch ihre Fluoreszenz direkt nachgewiesen wurden. Sowohl die Fluoreszenzanregungsspektren im Wellenlängenbereich von 330-400 nm als auch die Fluoreszenzspektren der angeregten Alkoxy-Radikale im Wellenlängenbereich von 350-600 nm werden durch die Progression der CO-Streckschwingung dominiert. Die Tabelle 5.1 faßt die aus der Analyse der Fluoreszenz- bzw. Fluoreszenzanregungsspektren hervorgehenden spektroskopischen Konstanten zusammen.

**Tabelle 5.1:** Zusammenfassung der in dieser Arbeit ermittelten spektroskopischen Konstanten der Alkoxy-Radikale.

Radikal	$T_{00} (\tilde{A} - \tilde{X}) /$ $cm^{-1}$	$\tilde{\nu}_{CO-Streck.} / cm^{-1}$	
		$\tilde{X}$	$\tilde{A}$
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	28634	1028	583
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	27169	950	558
1-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	28646		
2-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	26768		560
<i>tert</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	25836		515

Im Rahmen dieser spektroskopischen Untersuchungen wurden die geeignetsten Anregungsbanden bzw. -wellenlängen für die kinetischen Untersuchungen des *tert*-Butoxy-Radikals bzw. 2-Butoxy-Radikal zu  $\lambda = 341,576 \text{ nm}$  ((0,6)-CO-Streckschwingungsbande) bzw. zu  $\lambda = 365,938 \text{ nm}$  ((0,1)-CO-Streckschwingungsbande) bestimmt.

Ein Vergleich der spektroskopischen Konstanten der bisher untersuchten Alkoxy-Radikale zeigt deutlich einen Zusammenhang zwischen Struktur bzw. Größe des Radikals und dessen Spektroskopie. So wird die Lage des Bandenursprungs nicht nur mit zunehmender Anzahl der Kohlenstoffatome zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben, sondern dieselbe Lageveränderung ergibt sich auch innerhalb der Isomeren mit zunehmender Verzweigung des Alkoxy-Radikals. Die Schwingungswellenzahl der CO-Streckschwingung im elektronisch angeregten Zustand ist stets kleiner als die im elektronischen Grundzustand, was die Aufweitung der C-O-Bindung beim elektronischen Übergang widerspiegelt. Darüber hinaus zeigt sich zumindest eine tendenzielle Abnahme des CO-Schwingungswellenzahl mit größer werdendem Radikal. Diese Abnahme kann möglicherweise ihre Ursache in der Zunahme des Effektes der reduzierten Masse des  $R_3C-O$  ( $R=H, CH_3, \dots$ ) Gerüsts haben.

Neben einigen Löschgeschwindigkeitskonstanten der elektronisch angeregten *tert*- und 2-Butoxy-Radikale wurden auch deren natürliche Strahlungslebensdauern zu  $\tau_0(\textit{tert}\text{-Butoxy}) \geq (1,5 \pm 0,1) \mu\text{s}$  bzw.  $\tau_0(2\text{-Butoxy}) \approx (440 \pm 80) \text{ ns}$  bestimmt.

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wurden Geschwindigkeitskonstanten troposphärenchemisch-relevanter Elementarreaktionen der 2- und *tert*-Butoxy-Radikale druck- und temperaturabhängig experimentell ermittelt. Für die kinetischen Untersuchungen wurden die 2-Butoxy und *tert*-Butoxy-Radikale durch Excimerlaser-Photolyse von 2-Butylnitrit bzw. Di-*tert*-Butylperoxid bei 351 bzw. 248 nm erzeugt und mit Hilfe der Laser-induzierten Fluoreszenz nachgewiesen.

Aufgrund der Proportionalität von Fluoreszenzintensität und Konzentration der Butoxy-Radikale konnten so kinetischen Untersuchungen unter Bedingungen *pseudo*-1.Ordnung durchgeführt werden.

Die Reaktion von *tert*-Butoxy mit NO wurde im Temperaturbereich zwischen 223 und 305 K untersucht und die Temperaturabhängigkeit wie folgt bestimmt:

$$k_{\text{NO}} = (7,6 \pm 1,2) \cdot 10^{-12} \cdot \exp\left[\frac{(3,2 \pm 0,8) \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right] \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Die leicht negative Temperaturabhängigkeit ist charakteristisch für eine Rekombinationsreaktion, die im allgemeinen druckabhängig ist. Im Druckbereich zwischen 5 und 80 Torr konnte allerdings keine signifikante Änderung der Geschwindigkeitskonstanten ermittelt werden, was in Analogie zu den kleineren Alkoxy-Radikalen zu der Schlußfolgerung führt, daß sich die Reaktion bereits unterhalb von 5 Torr im Hochdrucklimit befindet. Eine  $\alpha$ -Wasserstoffabstraktion kann aufgrund der fehlenden positiven Aktivierungsenergie und aufgrund der Thermochemie dieser Reaktion ausgeschlossen werden.

Für die Reaktion des *tert*-Butoxy-Radikals mit NO<sub>2</sub> wurden in der vorliegenden Arbeit zum ersten Mal die Druck- und Temperaturabhängigkeiten der Geschwindigkeitskonstanten unter Berücksichtigung des NO<sub>2</sub>-Dimerisierungsgleichgewichtes im für die Troposphäre wichtigen Bereich ermittelt. Die Reaktion von *tert*-Butoxy mit NO<sub>2</sub> wurde im Temperaturbereich zwischen 223 und 305 K untersucht und die Temperaturabhängigkeit wie folgt bestimmt:

$$k_{\text{NO}_2} = (3,5 \pm 1,2) \cdot 10^{-12} \cdot \exp\left[\frac{(4,6 \pm 0,7) \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right] \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Auch hier indiziert die leicht negative Temperaturabhängigkeit die Favorisierung der Additionsreaktion als Hauptreaktionskanal, der im allgemeinen druckabhängig ist. Im Druckbereich zwischen 5 und 80 Torr konnte allerdings keine signifikante Änderung der Geschwindigkeitskonstanten ermittelt werden, was in Analogie zu den kleineren Alkoxy-Radikalen zu der Schlußfolgerung führt, daß sich die Reaktion bereits unterhalb von 5 Torr im Hochdrucklimit befindet. Die Geschwindigkeitskonstante bei Zimmertemperatur ist mit  $k_{\text{NO}_2, 295\text{K}} = (2,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  signifikant kleiner als die aktuelle Empfehlung von *Atkinson* [1997b] mit  $3,8 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ .

Molekularer Sauerstoff stellt für das *tert*-Butoxy-Radikal als eine der Hauptkomponenten der Atmosphäre einen wichtigen Reaktionspartner dar. Aus diesem Grunde wurde der Versuch unternommen, die Geschwindigkeitskonstante für diese Reaktion zu messen. Für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von *tert*-Butoxy mit Sauerstoff (O<sub>2</sub>) konnte jedoch nur eine obere Grenze ermittelt werden:

$$k_{\text{tert-Butoxy}+\text{O}_2}^{295\text{K}} < 1 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Die Reaktion der *tert*-Butoxy-Radikale mit dem photochemischen Vorläufermolekül Di-*tert*-Butylperoxid wurde im Hinblick auf die Interpretation der kinetischen Untersuchung zum unimolekularen Zerfall von *tert*-Butoxy bestimmt. Für die Geschwindigkeitskonstante der  $\alpha$ -Wasserstoffabstraktion konnte erwartungsgemäß nur eine obere Grenze ermittelt werden:

$$k_{\text{tert-Butoxy} + \text{Di-tert-Butylperoxid}} \leq 1 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Die 248 nm Photolyse von Di-*tert*-Butylperoxid wurde erstmals zur Erzeugung der *tert*-Butoxy-Radikale im Rahmen der direkten kinetischen Untersuchung des thermischen Zerfalls dieses Radikals in Methyl und Aceton angewandt. Die Geschwindigkeitskonstanten des thermischen Zerfalls von *tert*-Butoxy wurden im Temperaturbereich zwischen 300 und 350 K und im Druckbereich zwischen 5 und 520 Torr gemessen. Für den untersuchten Druck- und Temperaturbereich wurden unter Benutzung des Troe-Formalismus folgende Ausdrücke für die Temperaturabhängigkeit der Grenzggeschwindigkeitskonstanten mit einem F<sub>C</sub>-Wert von 0,6 ermittelt.

$$k_0 = 2,2 \cdot 10^{-8} \cdot \exp\left[-\frac{(38,7 \pm 5,2) \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right] \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$k_\infty = 4,5 \cdot 10^{13} \cdot \exp\left[-\frac{(58,8 \pm 2,7) \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right] \text{ s}^{-1}$$

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen eine hervorragende Übereinstimmung mit den von *Somnitz* [2000d] durchgeführten kombinierten *ab initio*/RRKM- Rechnungen. Auch die Ergebnisse

älterere relative kinetische Studien werden durch die hier ermittelten Ergebnisse bestätigt. Die vorliegende Arbeit ist die einzige experimentelle Studie, die den unimolekularen Zerfall direkt im Badgas Stickstoff untersucht hat. Bisher wurden direkte kinetische Untersuchungen zum *tert*-Butoxy-Zerfall ausschließlich in Helium durchgeführt.

Zur Erweiterung des äußerst beschränkten kinetischen Datensatzes bezüglich der Wasserstoffabstraktionsreaktionen des *tert*-Butoxy-Radikals wurden auch die Reaktionen mit Propan und n-Butan bei Zimmertemperatur untersucht, obwohl diesen Reaktionen, bedingt durch die vernachlässigbare Konzentration dieser Substanzen, keinerlei atmosphärische Bedeutung zukommt. Für die Geschwindigkeitskonstanten der zuvor genannten Reaktionen ergaben sich folgende Obergrenzen:

$$k_{\text{tert-Butoxy} + \text{Propan}} \leq 5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$k_{\text{tert-Butoxy} + \text{n-Butan}} \leq 5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Die Reaktion von 2-Butoxy mit NO wurde im Temperaturbereich zwischen 223 und 305 K untersucht und die Temperaturabhängigkeit wie folgt bestimmt:

$$k_{\text{NO}} = (9,1 \pm 2,7) \cdot 10^{-12} \cdot \exp\left[\frac{(3,4 \pm 0,6) \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right] \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Im Druckbereich zwischen 5 und 80 Torr konnte keine signifikante Änderung der Geschwindigkeitskonstanten ermittelt werden. Die leicht negative Temperaturabhängigkeit ist jedoch charakteristisch für eine Rekombinationsreaktion und indiziert, daß die Additionsreaktion unter den gewählten experimentellen Bedingungen den Hauptreaktionskanal darstellt. Eine dominierende  $\alpha$ -Wasserstoffabstraktion kann aufgrund der fehlenden positiven Aktivierungsenergie und aufgrund der Thermochemie dieser Reaktion ausgeschlossen werden.



Für die Reaktion des 2-Butoxy-Radikals mit  $\text{NO}_2$  wurden in der vorliegenden Arbeit zum ersten Mal die Druck- und Temperaturabhängigkeiten der Geschwindigkeitskonstanten unter Berücksichtigung des  $\text{NO}_2$ -Dimerisierungsgleichgewichtes im für die Troposphäre wichtigen Bereich ermittelt. Die Reaktion von 2-Butoxy mit  $\text{NO}_2$  wurde im Temperaturbereich zwischen 223 und 305 K untersucht und die Temperaturabhängigkeit wie folgt bestimmt:

$$k_{\text{NO}_2} = (8,6 \pm 3,3) \cdot 10^{-12} \cdot \exp\left[\frac{(3,3 \pm 0,8) \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right] \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Auch hier indiziert die leicht negative Temperaturabhängigkeit die Favorisierung der Additionsreaktion als Hauptreaktionskanal, die im allgemeinen druckabhängig ist. Im Druckbereich zwischen 5 und 80 Torr konnte allerdings keine signifikante Änderung der Geschwindigkeitskonstanten ermittelt werden, was in Analogie zu den kleineren Alkoxy-Radikalen zu der Schlußfolgerung führt, daß sich die Reaktion bereits unterhalb von 5 Torr im Hochdrucklimit befindet.

Die Reaktion des 2-Butoxy-Radikals mit molekularem Sauerstoff stellt neben seinem Zerfall den Hauptverlustprozeß in der Troposphäre dar. In der Wasserstoffabstraktionsreaktion bildet sich neben  $\text{HO}_2$  auch Butanon als Carbonyl-Komponente. Die Reaktion von 2-Butoxy mit  $\text{O}_2$  wurde zwischen 223 und 305 K bei einem Gesamtdruck von 10 Torr untersucht und folgende Temperaturabhängigkeit erhalten:

$$k_{\text{O}_2} = (2,3 \pm 1,0) \cdot 10^{-14} \cdot \exp\left[-\frac{(1,4 \pm 0,8) \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right] \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Dieses Ergebnis widerspricht damit einer kürzlich publizierten Studie von *Deng et al.* [2000], die für diese Reaktion eine positive Aktivierungsenergie von  $E_a = 5,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  angaben. Der von *Deng et al.* [2000] angegebene Wert für die Geschwindigkeitskonstante bei Zimmertemperatur stimmt aber mit  $k_{298 \text{ K}} = (1,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  sehr gut mit der in dieser Arbeit gemessenen Geschwindigkeitskonstante von  $k_{\text{O}_2, 295 \text{ K}} = (1,39 \pm 0,30) \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  überein. Die vereinfachte von *Atkinson* [1997b] entwickelte SAR für die Reaktion sekundärer Alkoxy-Radikale mit Sauerstoff liefert bei Zimmertemperatur einen Wert von  $7,6 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  und somit eine

fast um den Faktor zwei kleinere Geschwindigkeitskonstante. Als Fazit bleibt daher festzuhalten, daß die von *Atkinson* [1997b] entwickelte einfache SAR zwar die Größenordnung der Sauerstoffgeschwindigkeitskonstante ergibt, jedoch zur besseren Abschätzung die verbesserte SAR unter Verwendung der jeweiligen Reaktionsenthalpie herangezogen werden sollte, die für 2-Butoxy einen Zimmertemperaturwert von  $1,3 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  liefert.

Die Kinetik des unimolekularen Zerfalls des 2-Butoxy-Radikals wurde in der vorliegenden Arbeit zum ersten Mal mit Hilfe einer direkten Methode untersucht. Das 2-Butoxy-Radikal weist zwei Zerfallskanäle auf, von denen der eine zum Ethyl und Acetaldehyd und der andere zum Methyl und Propanal führt. Der erste Zerfallskanal in Ethyl und Acetaldehyd ist aber aufgrund der kleineren Zerfallsbarriere stark bevorzugt. Die Geschwindigkeitskonstanten des thermischen Zerfalls von 2-Butoxy wurden im Temperaturbereich zwischen 260 und 300 K und im Druckbereich zwischen 5 und 520 Torr gemessen. Für den untersuchten Druck- und Temperaturbereich wurden unter Benutzung des Troe-Formalismus folgende Ausdrücke für die Temperaturabhängigkeit der Grenzggeschwindigkeitskonstanten mit einem  $F_C$  - Wert von 0,6 ermittelt:

$$k_0 = 4,4 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left[-\frac{(56,4 \pm 5,4) \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right] \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$k_\infty = 1,2 \cdot 10^{10} \cdot \exp\left[-\frac{(31,1 \pm 4,4) \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right] \text{ s}^{-1}$$

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung mit den von *Somnitz* [2000d] durchgeführten kombinierten *ab initio*/RRKM- Rechnungen. Theoretisch berechnete und gemessene Geschwindigkeitskonstanten weichen maximal um den Faktor zwei voneinander ab. Auch die Ergebnisse älterer relativer kinetischer Studien zeigen akzeptable bis gute Übereinstimmung mit den hier präsentierten Ergebnissen.

## 6 Anhang

### 6.1 Berechnung der Reaktandenkonzentration im Flußreaktor

Die von den Massendurchflußreglern pro Zeiteinheit transportierte Teilchenzahl ( $\frac{\partial}{\partial t} N_i$ ) wird angegeben als eine zeitliche Änderung des von der transportierenden Gasmenge eingenommenen Volumens ( $\frac{\partial}{\partial t} V_i$ ), gemessen unter Standardbedingungen ( $p_{\text{STP}} = 760 \text{ Torr}$ ,  $T_{\text{STP}} = 273,15$

K). Der Fluß ist kontinuierlich einstellbar zwischen Null und  $\frac{\partial}{\partial t} V_{\text{max}}$ . Somit berechnet sich der Teilchenfluß durch einen Massendurchflußregler gemäß:

$$F_i = \frac{\partial N_i}{\partial t} = \frac{p_{\text{STP}}}{RT_{\text{STP}}} \times \frac{\partial V_i}{\partial t} \quad (6.1)$$

Der Gesamtfluß ergibt sich aus der Summe aller Einzelflüsse. Demnach berechnet sich das Mischungsverhältnis einer Komponente nach:

$$x_i = \frac{F_i}{\sum_i F_i} \quad (6.2)$$

Daraus folgt für die Konzentration einer Komponente des Gasgemisches im Reaktor bei vorgegebenem Druck ( $p_{\text{exp}}$ ) bzw. vorgegebener Temperatur ( $T_{\text{exp}}$ ):

$$C_i = x_i \times \frac{p_{\text{exp}}}{RT_{\text{exp}}} \quad (6.3)$$

Da in vielen Fällen Gasmischungen aus Vorratsgefäßen vorgelegt werden, ergibt sich die Konzentration eines Bestandteils der Mischung im Reaktor durch Multiplikation der vom Massendurchflußregler bestimmten Konzentration  $C_i$  mit dem entsprechenden Mischungsverhältnis im Vorratsgefäß.

Die Flußgeschwindigkeit ergibt sich nach:

$$v = \frac{RT_{\text{exp}}}{p_{\text{exp}}} \times \frac{F_{\text{Gesamt}}}{A_{\text{Zelle}}} \quad (6.4)$$

$A_{\text{Zelle}}$  : durchströmte Fläche

Da die Massendurchflußregler den Fluß über die Messung der Wärmeleitfähigkeit des Gases einstellen, ist es notwendig, diese auf das speziell verwendete Gasgemisch zu kalibrieren. Dazu läßt man das Gas in ein definiertes Volumen ( $V_{\text{kal}}$ ) expandieren und mißt den Druckanstieg gegen die Zeit ( $\frac{\partial}{\partial t} p_{\text{exp}}$ ). Aus der Steigung der p-t-Geraden läßt sich mit der folgenden Gleichung der tatsächliche Volumenfluß unter Standardbedingungen berechnen, wobei  $a_i$  den eingestellten Prozentanteil des maximalen Volumenflusses angibt:

$$\frac{\partial V_{\text{max}}}{\partial t} = \frac{V_{\text{kal}}}{a_i} \times \frac{T_{\text{STP}}}{T_{\text{exp}}} \times \frac{1}{p_{\text{STP}}} \times \frac{\partial p_{\text{exp}}}{\partial t} \quad (6.5)$$

Diesen Wert kann man wieder in die Gleichungen zur Ermittlungen von Fluß und Konzentration einsetzen.

## 6.2 Berechnung der Radikalkonzentration im Reaktor

In der vorliegenden Arbeit wurden Radikale in der Reaktionszelle durch gepulste Photolyse mittels Excimerlaser-Strahlung erzeugt. Die Intensität der Laserstrahlung kann mit der Photonenanzahl identifiziert werden. Ausgehend vom Lambert-Beer-Gesetz kann die absorbierte Photonenanzahl der Laserstrahlung dargestellt werden als:

$$N_{\text{Photon}}^{\text{abs}} = N_{\text{Photon}}^0 - N_{\text{Photon}}^{\text{trans}} = N_{\text{Photon}}^0 \times (1 - \exp[-(\sigma(\lambda) \times C \times l)]) \quad (6.7)$$

wobei  $C$  die Konzentration der absorbierenden Moleküle,  $l$  die Absorptionsstrecke (Länge der Zelle) und  $N_{\text{Photon}}^0$  die Ausgangszahl der emittierten Photonen darstellt. Für kleine Extinktionen ( $\sigma(\lambda) \times C \times l \leq 0,1$ ) läßt sich der Exponentialterm durch den linearen Entwicklungsterm ohne große Fehler darstellen:

$$N_{\text{Photon}}^{\text{abs}} = N_{\text{Photon}}^0 - N_{\text{Photon}}^{\text{trans}} = N_{\text{Photon}}^0 \times \sigma(\lambda) \times C \times l \quad (6.8)$$

Normiert man die absorbierte Photonenanzahl auf das ausgeleuchtete Zellenvolumen ( $V = A \times l$ ) und multipliziert man diese Größe mit der Quantenausbeute für die Dissoziation, ergibt sich ein Wert, der mit der Radikalkonzentration gleichgesetzt werden kann:

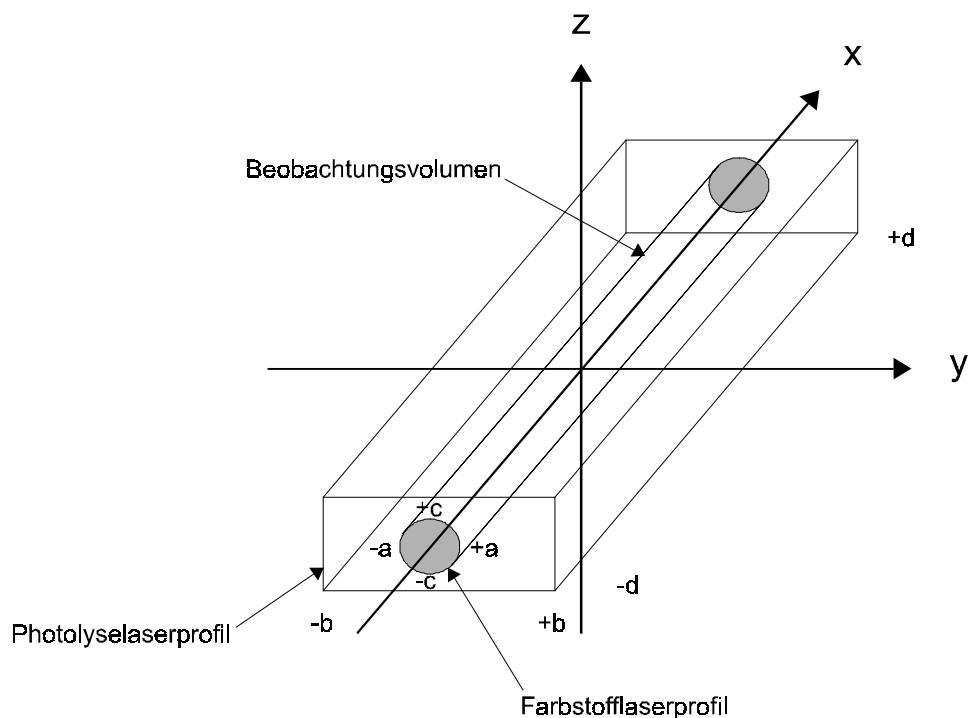
$$\frac{N_{\text{Photon}}^{\text{abs}}}{V} = \frac{N_{\text{Photon}}^0}{A \times l} \times \sigma(\lambda) \times C \times l \times \Phi = n_{\text{Photon}}^0 \times \sigma(\lambda) \times C \times \Phi = [\text{Radikale}] \quad (6.9)$$

### 6.3 Standardbildungsenthalpien

Molekül	Bildungsenthalpie (298 K) / kJ·mol <sup>-1</sup>	Referenz
NO	90,25	<i>Atkinson et al.</i> [1997c]
NO <sub>2</sub>	33,2	<i>Atkinson et al.</i> [1997c]
HNO	99,6	<i>Atkinson et al.</i> [1997c]
HNO <sub>2</sub>	-79,5	<i>Atkinson et al.</i> [1997c]
HO <sub>2</sub>	14,6	<i>Atkinson et al.</i> [1997c]
CH <sub>3</sub>	146,0	<i>Atkinson et al.</i> [1997c]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	121,5	<i>Atkinson et al.</i> [1997c]
CH <sub>3</sub> CHO	-165,8	<i>Atkinson et al.</i> [1997c]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CHO	-187,4	<i>Atkinson et al.</i> [1997c]
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	-217,2	<i>Atkinson et al.</i> [1997c]
2-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	-69,5	<i>McMillen et al.</i> [1982]
<i>tert</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	-90,8	<i>McMillen et al.</i> [1982]
<i>tert</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	-312,6	<i>Lide</i> [1994]
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>	-238,7	<i>Lide</i> [1994]
2-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ONO	-152,7	<i>Heicklen</i> [1988]
<i>tert</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ONO	-171,5	<i>Heicklen</i> [1988]
2-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ONO <sub>2</sub>	217,3	<i>Benson</i> [1976]
<i>tert</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ONO <sub>2</sub>	-236,8	<i>Benson</i> [1976]
2,2-Dimethyloxiran	-131,7	<i>Chen et al.</i> [1999]
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O·	100,5	<i>Benson</i> [1976]
·CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OOC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-122	<i>Benson</i> [1976]
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OOC(CH <sub>3</sub> )	-343	<i>Lide</i> [1994]

## 6.4 Beschreibung von Diffusionseffekten im Reaktor

Diffusionseffekte sind die Voraussetzung dafür, daß reaktive Teilchen zusammenkommen und sich chemische oder physikalische Vorgänge in Form von Konzentrationsänderungen äußern. Werden eine oder mehrere beteiligte Spezies jedoch räumlich begrenzt erzeugt, z.B. durch einen Laser, dann verursacht der so entstandene Konzentrationsgradient entlang einer oder mehrerer Ortskoordinaten eine Konzentrationsänderung, die nicht auf die eigentlichen zu untersuchenden reaktiven Vorgänge zurückzuführen ist. Dies kann sich in einem nicht-exponentiellen Abklingverhalten einer reaktiven Spezies äußern, obwohl Bedingungen pseudoerster Ordnung eingehalten wurden. Der mögliche Einfluß von Diffusionseffekten steigt natürlich mit der Lebensdauer der zu untersuchenden Teilchen und sinkt bei Gasphasenreaktionen mit steigendem Gesamtdruck.



**Abbildung 6.1:** Geometrische Situation bei den LIF-Kinetikmessungen

Die geometrische Situation in den in dieser Arbeit durchgeführten LIF-Experimenten ist in Abbildung 6.1 dargestellt und kann folgendermaßen beschrieben werden. Der Ursprung des Koordinatensystem sei in der Mitte der Photolysezelle. Der Photolyse-laser durchstrahle die Reaktionszelle entlang der x-Achse. Die Begrenzungen des Strahlprofils des Photolyse-lasers in der y,z - Ebene sind rechteckig und seine Breite erstrecke sich von -b bis +b. Der Farbstoffla-

serstrahl tritt ebenfalls entlang der x-Achse durch die Zelle. Sein Querschnitt ( $F_L$ ) sei kreisförmig in der y,z - Ebene und der Durchmesser erstreckt sich von -a bis +a in der y-Richtung und von -c bis +c in z-Richtung. Das Schnittvolumen der Laserprofile definiert das Beobachtungsvolumen, das entlang der x-Achse gegebenenfalls durch den Gesichtsfeld des Nachweissystems eingeschränkt wird. Radikale, die dieses Volumen verlassen, ohne durch andere ersetzt zu werden, sind für den LIF-Nachweis nicht mehr zugänglich.

Da der Photolyse laser die Reaktionszelle praktisch ungeschwächt passiert und die entstehende Alkoxy-Radikalkonzentration aufgrund der Ein-Photonen-Photolyse der entsprechenden photochemischen Vorläufersubstanzen proportional zu dessen Energiefluenz ist, können Diffusionseffekte entlang der x - Achse vernachlässigt werden. Entlang der y - Achse ist das Intensitätsprofil des Photolyse lasers nach Herstellerangaben annähernd rechteckig und so breit ( $\approx 2,7$  cm), daß auch hier der Diffusionseffekt vernachlässigbar klein sein dürfte. Der Haupteffekt dürfte durch Diffusion entlang der z-Achse hervorgerufen werden, da das Intensitätsprofil des Photolyse lasers hier wesentlich schmaler ( $\approx 0,8$  cm) und nach Herstellerangaben nahezu gaußförmig ist.

Für die Anfangsradikalkonzentration  $[N_i]_{t=0}$  der Alkoxy-Radikale kann somit folgende Gleichung angesetzt werden:

$$[N_i]_{t=0}(z) \propto \exp(-\delta z^2) \quad (6.10)$$

Die Größe  $\delta$  steht für die Breite der Verteilung. Dabei ergibt sich die Breite der Verteilung an der Stelle des halben Maximums (FWHM) aus  $\text{FWHM} = 2\sqrt{\ln 2} \cdot \delta^{-1}$ .

Das Diffusionsverhalten der Alkoxy-Radikale entlang der z-Achse kann mit Hilfe des 2. Fickschen Gesetzes beschrieben werden, das besagt, daß die zeitliche Konzentrationsänderung an einem Punkt z der Steigung des Konzentrationsgradienten an diesem Punkt proportional ist.

$$\left( \frac{\partial [N_i]_t(z)}{\partial t} \right)_z = D_i \cdot \left( \frac{\partial^2 [N_i]_t(z)}{\partial z^2} \right)_t \quad (6.11)$$

Die Proportionalitätskonstante ist der Diffusionskoeffizient  $D_i$  der entsprechenden Alkoxy-Radikale, der zwar experimentell noch nicht bestimmt wurde, aber anhand von Literaturdaten anderer Teilchen gut abgeschätzt werden kann. Zusammen mit den physikalisch-chemischen Verlustprozessen, die in der reziproken Lebensdauer  $1/\tau_i$  zusammengefasst werden können, ergibt sich folgende zu lösende Differentialgleichung:

$$\left( \frac{\partial [N_i]_t(z)}{\partial t} \right)_z = D_i \cdot \left( \frac{\partial^2 [N_i]_t(z)}{\partial z^2} \right)_t - \frac{[N_i]_t(z)}{\tau_i} \quad (6.12)$$

Unter Berücksichtigung der Randbedingung in Gleichung 6.10 lautet die Lösung [Crank, 1975; Strauss, 1995].

$$[N_i]_t(z) \propto \frac{\exp\left(-\frac{t}{\tau_i} - \frac{z^2 \delta}{1 + 4D_i \delta t}\right)}{\sqrt{1 + 4D_i \delta t}} \quad (6.13)$$

Dieser Ausdruck muß nun über das Schnittvolumen der beiden Laserstrahlen integriert werden, um eine dem beobachteten Fluoreszenzsignal proportionale Größe zu erhalten. Die Integration über  $x$  von  $-d$  bis  $+d$  führt zu einem Faktor  $2d$ , der vor das Integral gezogen werden kann.

$$I_F(t) \propto \iiint_V [N_i]_t(z) \, dx \, dy \, dz = 2d \iint_A [N_i]_t(z) \, dy \, dz \quad (6.14)$$

Das verbleibende Gebietsintegral über den Querschnitt des Farbstofflasers kann auf ein Integral über  $z$  reduziert werden, das aber schließlich nur noch numerisch gelöst werden kann.

$$I_F(t) \propto \frac{d \exp(-t/\tau)}{\sqrt{1 + 4D_i \delta t}} \int_{-c}^{+c} \sqrt{a^2 - z^2} \exp\left(-\frac{z^2 \delta}{1 + 4D_i \delta t}\right) dz \quad (6.15)$$



Für den nicht aufgeweiteten Farbstofflaserstrahl kann näherungsweise  $z = 0$  gesetzt werden. Anschaulich wird also der Konzentrations-Zeit Verlauf am Maximum der Gaußkurve verfolgt. Die Gleichung 6.15 vereinfacht sich dadurch zu folgendem Ausdruck.

$$I_F(t) \propto \frac{\exp(-t / \tau)}{\sqrt{1 + 4D_i \delta t}} \quad (6.16)$$

Der Diffusionseffekt bei den LIF-Kinetikmessungen zeigt sich somit nach Gleichung 6.16 durch ein Abweichen vom rein exponentiellen Abfall, der durch die physikalisch-chemischen Prozesse bestimmt ist. Dieser Effekt ist umso größer, je größer der Diffusionskoeffizient der zu beobachteten Spezies und je schmaler das Laserprofil und somit die damit verbundene gaußförmige Konzentrationsverteilung des Radikale ist. Zudem verstärkt sich der Einfluß der Diffusion und folglich auch die Abweichung vom rein exponentiellen Verhalten mit zunehmender Reaktionszeit.

Der Wert für die Größe  $\delta$  als Charakteristik für die gaußförmige Konzentrationsverteilung infolge der Ein-Photonen-Photolyse des Vorläufersubstanz läßt sich relativ leicht aus dem Strahlprofil des Photolyselasers ermitteln und berechnet sich bei einem normalen, nicht fokussiertem Photolyselaserprofil mit FWHM = 0,8 cm zu  $\delta \approx 4,3 \text{ cm}^{-2}$ .

Der Diffusionskoeffizient der in dieser Arbeit kinetisch untersuchten Alkoxy-Radikale, 2- und *tert*-Butoxy, müssen allerdings abgeschätzt werden. In der Literatur [*Landolt-Börnstein*, 1969] sind Diffusionskoeffizienten  $D_i$  für entsprechenden Alkohole bei Zimmertemperatur und in 1 atm Luft erhältlich, die sich für einige angegebenen isomeren Butanole im Bereich zwischen  $0,08$  und  $0,1 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  bewegen ( $D_{\text{iso-Butanol}} = 0,088 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $D_{\text{n-Butanol}} = 0,086 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $D_{\text{tert-Butanol}} = 0,102 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ).

Es ist daher zu erwarten, daß der Diffusionskoeffizient für 2-Butanol auch in diesem Bereich liegt. Wird davon ausgegangen, daß sich die entsprechenden Alkoxy-Radikale ähnlich verhalten und das Produkt  $p_i \cdot D_i$  etwa konstant ist<sup>1</sup>, so kann ein relativ kleiner Diffusionskoeffizient sowohl für 2- als auch für *tert*-Butoxy von etwa  $D_i = 3,4$  bzw.  $1,7 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  bei einem Badgasdruck von  $p = 20$  bzw.  $40$  Torr (Stickstoff) abgeschätzt werden. Aus den oben gegebenen Größen lassen sich somit Werte für das Produkt  $D_i \delta$  errechnen.

<sup>1</sup> Diese Beziehung ergibt sich aus der kinetischen Gastheorie.

Zur Beantwortung der Frage, ob ein Diffusionseffekt einen Einfluß auf die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten nehmen kann, läßt sich die Gleichung 6.16 folgendermaßen umformen.

$$I_F(t) \propto \exp \left\{ -0,5 \ln(1 + 4 D_i \delta t) \right\} \exp(-t / \tau) \quad (6.17)$$

Die Logarithmusfunktion kann in Form einer Potenzreihe dargestellt werden, die sich für  $x < 1$  näherungsweise nach dem ersten Glied abbrechen läßt.

$$\ln(1 + x) = x - x^2 / 2 + x^3 / 3 - x^4 / 4 + \dots \approx x \quad (6.18)$$

Die Gleichung 6.17 vereinfacht sich daher zu folgender Exponentialfunktion.

$$I_F(t) \propto \exp \left\{ -t \left( 1 / \tau + \underbrace{2 D_i \delta}_{k_{\text{Diff}}} \right) \right\} = \exp \left\{ -t \left( 1 / \tau + 1 / \tau_{\text{Diff}} \right) \right\} \quad (6.19)$$

$$k_{\text{obs}}^{\text{1st}} = 1 / \tau + 1 / \tau_{\text{Diff}} = k^{\text{2nd}} [M] + \underbrace{1 / \tau_{\text{Diff}}}_{k_{\text{Diff}}} \quad (6.20)$$

Im Rahmen dieser Näherung steuert die Diffusion also einen konstanten Beitrag, quasi eine Geschwindigkeitskonstante der Diffusion, zur reziproken Lebensdauer  $k_{\text{Diff}} = 1 / \tau_{\text{Diff}}$  bei, der sich bei den üblichen Auftragungen der beobachteten Geschwindigkeitskonstanten *pseudo*-1.Ordnung  $k_{\text{obs}}^{\text{1st}}$  gegen die Reaktandenkonzentration  $[M]$  nur im Achsenabschnitt bemerkbar machen sollte, sofern durch die Zugabe des Reaktanden der Diffusionskoeffizient nicht deutlich verändert wird. Die Geschwindigkeitskonstante der Diffusion ist nach Gleichung 6.19 unabhängig von der absoluten Ausgangskonzentration.

Mit dem oben angegebenen Wert von  $\delta$  für das normale Photolyselaserprofil ( $\approx 4,3 \text{ cm}^2$ ) und dem abgeschätzten Wert für den Diffusionskoeffizienten der Alkoxy-Radikale von  $D_i = 3,4$  und

$1,7 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  in 20 bzw. 40 Torr Stickstoff, dürfte sich die Größe  $2D_i\delta$  um 29 bzw.  $14,6 \text{ s}^{-1}$  bewegen. Damit ist die zur Ableitung von Gleichung 6.19 benutzte Näherung für Zeiten  $t < 17$  bzw. 34 ms gut erfüllt.

Als Fazit aus den oben gemachten Überlegungen bleibt somit festzuhalten, daß bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen von Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung der Einfluß der Diffusion vernachlässigbar klein ist und sich ausschließlich in einem zusätzlichen Beitrag im Ordinatenabschnitt der üblichen Auftragungen der Geschwindigkeitskonstanten *pseudo*-1.Ordnung gegen die Reaktandenkonzentration äußert.

Im Gegensatz dazu muß bei der Messung der Geschwindigkeitskonstante des unimolekularen Zerfalls der Alkoxy-Radikale sehr wohl der Einfluß der Diffusion berücksichtigt werden, da diese gerade aus dem Ordinatenabschnitt der zuvor genannten Auftragung ermittelt wird. Dies gilt insbesondere bei kleinen Drücken und tiefen Temperaturen, wenn die Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls kleiner wird und die der Diffusion mit sinkendem Druck in zunehmendem Maße den Ordinatenabschnitt dominiert. Unter diesen Bedingungen muß der Ordinatenabschnitt um den Anteil, der durch die Diffusion bedingt wird, korrigiert werden. Diese Korrektur kann mit Hilfe der in Gleichung 6.19 schon bereits angegebene Beziehung  $k_{\text{Diff}} = 2 D_i \delta$  erfolgen.

Es ist jedoch anzumerken, daß diese Korrektur als Abschätzung angesehen werden muß, da die benutzten Diffusionskoeffizienten der Alkoxy-Radikale als auch die Bestimmung der Strahldimensionen des Photolyselasers mit einigen Unsicherheiten verbunden sind. Diese Abschätzung kann jedoch dazu benutzt werden, um zumindest halb quantitativ die Abweichung der beobachteten und somit unkorrigierten Geschwindigkeitskonstanten des unimolekularen Zerfalls der Alkoxy-Radikale vom „idealen“ Fall-off-Verhalten bei tiefen Temperaturen und geringen Drücken zu erklären.

Die Druck-, Temperatur- und Massenabhängigkeit dieser Geschwindigkeitskonstante der Diffusion ist durch den Diffusionskoeffizienten gegeben ( $D \propto \sqrt{T}$ ,  $D \propto p$ ,  $D \propto \sqrt{\mu^{-1}}$ ,  $\mu$  = reduzierte Masse <sup>2</sup>) und kann daher für die unterschiedlichen Meßbedingungen berechnet werden. Es bleibt abschließend anzumerken, daß die Breite des Photolyselaserprofils invers quadratisch in den Diffusionsverluste eingeht, so daß sich bei Halbierung der Breite des Laserprofils die Diffusionsrate vervierfacht.

---

<sup>2</sup> Diese Beziehungen ergeben sich aus der kinetischen Gastheorie.

## 7 Literaturverzeichnis

- Andrews L. D., Applied Laser Spectroscopy: Techniques, Instrumentation, and Applications, VCH Publishers, New York, 1992.
- Aranda A., Daële V., Le Bras G und Poulet G., Kinetics of the Reactions of CH<sub>3</sub>O with Br and BrO at 298 K, *Int. J. Chem. Kinet.*, **30**, 249-255, 1998.
- Atkinson R., Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Volatile Organic Compounds: 1. Alkanes and Alkenes, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **26**, 215-290, 1997a.
- Atkinson R., Atmospheric Reactions of Alkoxy and β-Hydroxyalkoxy Radicals, *Int. J. Chem. Kinet.*, **29**, 99-111, 1997b.
- Atkinson R., Baulch D. L., Cox R. A., Hampson Jr. R. F., Kerr J. A., Rossi M. J. und Troe J., Evaluated Kinetic, Photochemical and Heterogeneous Data for Atmospheric Chemistry: Supplement V, IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **26**, 1009-1010, 1997c.
- Atkinson R., Atmospheric chemistry of VOCs and NO<sub>x</sub>, *Atmos. Environ.*, **34**, 2063-2101, 2000.
- Bai J., Okabe H. und Halpern J. B., Fluorescence Spectrum and Lifetime of *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O Radical, *Chem. Phys. Lett.*, **149**, 37-39, 1988.
- Bai J., Okabe H., Emadi-Babaki M. K., Fluorescence Spectrum and Lifetime of *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O Radicals, *J. Photochem. Photobiol. A.*, **50**, 163-169, 1989.
- Balla R. J., Nelson H. H. und McDonald J. R., Kinetics of the Reactions of Isopropoxy Radicals, *Chem. Phys.*, **99**, 323-335, 1985.
- Batt L. und McCulloch R. D., The Gas-Phase Pyrolysis of Alkyl Nitrites. II. *s*-Butyl Nitrite, *Int. J. Chem. Kinet.*, **8**, 911, 1976.

- Batt L., Reactions of alkoxy and alkyl peroxy radicals, *Int. Rev. Phys. Chem.*, **6**, 53-90, 1987.
- Batt L. und Robinson G. N., Decomposition of the *t*-Butoxy Radical - I. Studies over the Temperature Range 402-433 K, *Int. J. Chem. Kinet.*, **19**, 391-400, 1987b.
- Batt L., Hisham W. M. und Mackay M., Decomposition of the *t*-Butoxy Radical: II. Studies over the Temperature Range 303-393 K, *Int. J. Chem. Kinet.*, **21**, 535-546, 1989.
- Benson S. W., Thermochemical Kinetics: Methods for the Estimation of Thermochemical Data and Rate Parameters, Wiley & Sons, New York, 1976.
- Biggs P., Canosa-Mas C. E., Fracheboud J.-M., Parr A. D., Shallcross D. E. und Caralp F., Investigation into the Pressure Dependence between 1 and 10 Torr of the Reactions of NO<sub>2</sub> with CH<sub>3</sub> and CH<sub>3</sub>O, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89**, 4163-4169, 1993.
- Biggs P., Canosa-Mas C. E., Fracheboud J.-M., Shallcross D. E. und Wayne R. P., Kinetics of the reaction of F atoms with CH<sub>3</sub>ONO and CH<sub>3</sub>O, and the reaction of CH<sub>3</sub>O with a number of hydrocarbons, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **93**, 2481-2486, 1997.
- Blitz M., Pilling M. J., Robertson S. H. and Seakins P. W., Direct studies on the decomposition of the *tert*-butoxy radical and its reaction with NO, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 73-80, 1999.
- Bofill J. M., Olivella S., Sole A. und Anglada J. M., The Mechanism of Methoxy Radical Oxidation by O<sub>2</sub> in the Gas Phase. Computational Evidence for Direct H Atom Transfer Assisted by an Intramolecular Noncovalent O...O Bonding Interaction, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 1337-1347, 1999.
- Calvert J. G. und Pitts J. N., Photochemistry, John Wiley & Sons, New York, 1966.
- Caralp F., Rayez M.-T., Forst W., Gomez N., Delcroix B., Fittschen Ch. und Devolder P., Kinetic and mechanistic study of the pressure and temperature dependence of the reaction CH<sub>3</sub>O + NO, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **94**, 3321-3330, 1998.

- Caralp F., Devolder P., Fittschen Ch., Gomez N., Hippler H., Méreau R., Rayez M. T., Striebel F. und Viskolcz B., The thermal unimolecular decomposition rate constants of ethoxy radicals, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 2935-2944, 1999.
- Carter Ch. C., Atwell J. R., Gopalakrishnan S. und Miller T. A., Jet-Cooled Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy of Some Alkoxy Radicals, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 9165-9170, 2000.
- Carter Ch. C., Gopalakrishnan S., Atwell J. R. und Miller T. A., Laser Excitation Spectra of Large Alkoxy Radicals Containing 5-12 Carbon Atoms, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 2925-2928, 2001.
- Carter W. P. L., Loyd A. C., Sprung J. L. und Pitts J. N. Jr., Computer Modeling of Smog Chamber Data: Progress in Validation of a Detailed Mechanism for the Photooxidation of Propene and n-Butane in Photochemical Smog, *Int. J. Chem. Kinet.*, **11**, 45-101, 1979.
- Carter W. P. L. und Atkinson R., Atmospheric Chemistry of Alkanes, *J. Atmos. Chem.*, **3**, 377-405, 1985.
- Chen Ch.-J. und Bozelli J. W., Analysis of Tertiary Butyl Radical + O<sub>2</sub>. Isobutene + HO<sub>2</sub>, Isobutene + OH, and Isobutene-OH Adducts + O<sub>2</sub>: A Detailed Tertiary Butyl Oxidation Mechanism, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 9731-9769, 1999.
- Cox R. A., Patrick K. E. und Chant S. A., Mechanism of Atmospheric Photooxidation of Organic Compounds. Reactions of Alkoxy in Oxidation of n-Butane and Simple Ketones, *Environ. Sci. Technol.*, **15**, 587-592, 1981.
- Crank J., The Mathematics of Diffusion, Clarendon Press, Oxford, 1975.

- DeMore W. B., Sander S. P., Golden D. M., Hampson R. F., Kurylo M. J., Ravishankara A. R., Kolb C. E. and Molina M. J., Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, CA, JPL Publ. 97-4, 1997.
- Demtröder W., Laserspektroskopie: Grundlagen und Techniken, Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg, 1993.
- Deng W., Wang Ch., Katz D. R., Gawinski G. R., Davis A. J. und Dibble Th. S., Direct kinetic studies of the reactions of 2-butoxy radicals with NO and O<sub>2</sub>, *Chem. Phys. Lett.*, **330**, 541-546, 2000.
- Deng W., Davis A. J., Zhang L., Katz D. R. und Dibble Th. S., Direct kinetic studies of the reactions of 3-Pentoxy radicals with NO and O<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 8985-8990, 2001.
- Devolder P., Fittschen Ch., Frenzel A., Hippler H, Poskrebyshev G., Striebel F. und Viskolcz B., Complete falloff curves for the unimolecular decomposition of i-propoxy radicals between 330 and 408 K, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 675-681, 1999.
- Ebata T., Yanagashita H. Obi K. und Tanaka I.,  $\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$  fluorescence spectra of CH<sub>3</sub>O and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O generated by the ArF laser photolysis of Alkyl nitrites, *Chem. Phys.*, **69**, 27-33, 1982.
- Finke H., Spiecker H. und Andresen P., The Photodissociation of tert-butyl nitrit at 193 nm, *J. Chem. Phys.*, **110**, 4777-4782, 1999.
- Finlayson-Pitts B und Pitts J. N., Atmospheric Chemistry, Wiley & Sons, New York, 1986.
- Fittschen C., Delcroix B., Gomez N. und Devolder P., Rate constants for the reactions of CH<sub>3</sub>O with CH<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>CHO and *i*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, *J. Chim. Phys.*, **95**, 2129-2142, 1998.

- Fittschen C., Frenzel A., Imrik K. und Devolder P., Rate Constants for the Reactions of  $C_2H_5O$ ,  $i-C_3H_7O$ , and  $n-C_3H_7O$  with  $NO$  and  $O_2$  as a Function of Temperature, *Int. J. Chem. Kinet.*, **31**, 860-866, 1999.
- Fittschen C., Hippler H. und Viskolcz B., The  $\beta$ -C-C bond scission in alkoxy radicals: thermal unimolecular decomposition of *t*-butoxy radicals, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 1677-1683, 2000.
- Fockenberg Ch., LIF-Untersuchungen von Reaktionen der Radikale  $CF_3O$  und  $CH_2FO$  mit atmosphärischen Spurengasen, Dissertation, Essen, 1995.
- Forst M. J., Smith I. W. M., Rate Constants for the Reactions of  $CH_3O$  and  $C_2H_5O$  with  $NO_2$  over a Range of Temperature and Total Pressure, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**, 1751-1756, 1990.
- Forst M. J., Smith I. W. M., Rate Constants for the Reactions of  $CH_3O$  and  $C_2H_5O$  with  $NO$  over a Range of Temperature and Total Pressure, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**, 1757-1762, 1990.
- Foster St. C., Hsu Y.-C., Damo C. P., Liu X. Kung Ch.-Y. und Miller T. A., Implications of the Rotationally Resolved Spectra of the Alkoxy Radicals for Their Electronic Structure, *J. Phys. Chem.*, **90**, 6766-6769, 1986.
- Foster St. C., Misra P., Lin T. D., Damo C. D., Carter C. C. und Miller T. A., Free Jet Cooled Laser-Induced Fluorescence Spectrum of Methoxy. 1 Vibronic Analysis of the  $\tilde{A}$  and  $\tilde{X}$  States, *J. Phys. Chem.*, **92**, 5914-5921, 1988.
- Fuke K., Ozawa K. und Kaya K., Electronic spectra and predissociation of jet-cooled  $CH_3O$  and  $CH_3O-Ar$  in the  $\tilde{A}^2A_1$  state, *Chem. Phys. Lett.*, **126**, 119-123, 1986.
- Gutman D., Sanders N. und Butler J. E., Kinetics of the Reactions of Methoxy and Ethoxy Radicals with Oxygen, *J. Phys. Chem.*, **86**, 66-70, 1982.



- Hartmann D., Karthäuser J., Sawerysyn J. P., Kinetics and HO<sub>2</sub> Product Yield of the Reaction C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O + O<sub>2</sub> between 295 and 411 K, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **94**, 639-645, 1990.
- Heicklen J., The Decomposition of Alkyl Nitrites and the Reactions of Alkoxy Radicals, *Adv. Photochem.*, **14**, 177-272, 1988.
- Hein H., Hoffmann A. und Zellner R., Direct Investigation of Reactions of 2-Butoxy Radicals Using Laser Pulse Initiated Oxidation: Reaction with O<sub>2</sub> and Unimolecular Decomposition at 293 K and 50 mbar, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **102**, 1840-1849, 1998.
- Hein H., Zeitaufgelöste Untersuchungen zum oxidativen Abbau selektiv laserphotolytisch erzeugter Alkoxy-Radikale unter NO<sub>x</sub>-reichen Bedingungen der Troposphäre, Dissertation, Essen, 1999.
- Hollas J. M., High Resolution Spectroscopy, Butterworth, London, 1981.
- Inoue G., Akimoto H. und Okuda M., Laser-Induced Fluorescence Spectra of CH<sub>3</sub>O, *Chem. Phys. Lett.*, **63**, 213, 1979.
- Inoue G., Akimoto H. und Okuda M., Spectroscopy of the CH<sub>3</sub>O A<sup>2</sup>A<sub>1</sub> ↔ X<sup>2</sup>E system by laser-excited fluorescence method, *J. Chem. Phys.*, **72**, 1769-1775, 1980.
- Inoue G., Okuda M. und Akimoto H., Laser-induced fluorescence of the C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O radical, *J. Chem. Phys.*, **75**, 2060-2065, 1981.
- Jenkin M. E. und Hayman G. D., Photochemical ozone creation potentials for oxygenated volatile organic compounds: sensitivity to variations in kinetic and mechanistic parameters, *Atmos. Environ.*, **33**, 1275-1293, 1999.
- Jungkamp T. P. W. und Seinfeld J. H., The mechanism of methoxy radical oxidation: hydrogen abstraction versus trioxy radical formation, *Chem. Phys. Lett.*, **263**, 371-378, 1996.

- Karthäuser J., Photofragmentemission und Laserinduzierte Fluoreszenz - Spektroskopie und Kinetik freier kohlenstoffhaltiger Radikale, Dissertation, Göttingen, 1990.
- Kinsey J. L., Laser induced fluorescence, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **28**, 349, 1977.
- Lide D. R., CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton, 1994.
- Lin S-R., Lee Y-P. und Nee J.B., Radiative lifetime and quenching of the  $\tilde{A}^2A_1$  state of the  $CH_3O$  radical, *J. Chem. Phys.*, **88**, 171-175, 1988.
- Liu X., Damo C.P., Lin T. D., Foster St. C., Misra P., Yu L. und Miller T. A., Free Jet-Cooled Laser-Induced Fluorescence Spectrum of Methoxy Radical. 2. Rotational Analysis of the  $\tilde{A}^2A_1 \leftrightarrow \tilde{X}^2E$  Electronic Transition, *J. Phys. Chem.*, **93**, 2266-2275, 1989.
- Lorenz K., Rhäsa D., Zellner R. und Fritz B., Laser Photolysis - LIF Kinetic Studies of the Reactions of  $CH_3O$  and  $CH_2CHO$  with  $O_2$  between 300 and 500 K, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **89**, 341-342, 1985.
- Lotz Ch. und Zellner R., Fluorescence excitation spectrum of the *tert*-butoxy radical and kinetics of its reactions with NO and  $NO_2$ , *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 2353-2360, 2000.
- Lotz Ch. und Zellner R., Fluorescence excitation spectrum of the 2-butoxyl radical and kinetics of its reactions with NO and  $NO_2$ , *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 2607-2613, 2001.
- Ludwig B. E. und McMillan G. R., Primary Quantum Yields in Photodissoziation of Isopropyl Nitrite, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 1085-1088, 1969.
- Martinez E., Albaladejo J., Jiménez E., Notario A. und Diaz de Mera Y., Temperature dependence of the limiting low- and high-pressure rate constants for the  $CH_3O + NO_2 + He$  reaction over the 250-390 K temperature range, *Chem. Phys. Lett.*, **329**, 191-199, 2000.

- McMillen und Golden D. F., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **33**, 493, 1982.
- Miller R. G. und Lee E. K. C., Single vibronic level photochemistry of formaldehyde ( $\text{H}_2\text{CO}$ ,  $^1\text{A}_2$ ): Radiative and non-radiative transitions, *Chem. Phys. Lett.*, **33**, 104-107, 1975.
- Misra P., Zhu X. und Nur A. H., Rotationally-Resolved Excitation Spectroscopy Of The Methoxy Radical In A Supersonic Jet, *Spectr. Lett.*, **25**, 639-650, 1992.
- Misra P., Zhu X., Hsueh Ch.-Y. und Halpern J., Laser excitation and emission spectroscopy of the methoxy radical in a supersonic jet, *Chem. Phys.*, **178**, 377-385, 1993.
- Mund Ch., Fockenberg Ch. und Zellner R., LIF Spectra of n-Propoxy and i-Propoxy Radicals and Kinetics of their Reactions with  $\text{O}_2$  and  $\text{NO}_2$ , *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **102**, 709-715, 1998.
- Nagata T, Mutsumi S., Suzuki K., Kondow T und Kuchitsu K,  $\Lambda$ -Doublet population in  $\text{CH}(\text{A}^2\Delta)$  produced in the 193 nm multiphoton dissociation of  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  and  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ , *Chem. Phys.*, **88**, 163-170, 1984.
- Noyes W. A., in Blatt A. H. Ed., *Organic Syntheses Collective Vol. 2*, Wiley, New York, 1943.
- Pilling M. J. und Seakins P. W., *Reaction Kinetics*, Oxford University Press, Oxford, 1995.
- Powers D. E., Pusharsky M. B. und Miller T. A., Rovibronic analysis of the laser induced fluorescence excitation spectrum of the jet-cooled methoxy radicals, *J. Chem. Phys.*, **106**, 6863-6877, 1997.
- Rhäsa D. und Zellner R., A Laser-Photolysis/LIF Study Of The Rate Constant For The Reaction  $\text{CH}_3\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{Products}$  At 298 K, *Chem. Phys. Lett.*, **132**, 474-477, 1986.

- Sanders N., Butler J. E., Pasternack L. R. und McDonald J. R.,  $\text{CH}_3\text{O}(\tilde{\text{X}}^2\text{E})$  Production From 266 nm Photolysis Of Methyl Nitrite And Reaction With NO, *Chem. Phys.*, **48**, 203-208, 1980.
- Schneider W., Moortgat G. K., Tyndall G. S. und Burrows J. P., Absorption cross-section of  $\text{NO}_2$  in the UV and Visible region (200-700 nm ) at 298 K, *J. Photochem. Photobiol. A*, **40**, 195-217, 1987.
- Shibuya K. und Stuhl F., *J. Chem. Phys.*, Single vibronic emissions from  $\text{NO B}^2\Pi$  ( $v'=7$ ) and  $\text{O}_2 \text{B}^3\Sigma_u^-$  ( $v'=4$ ) excited by 193 nm ArF laser, **76**, 1184-1186, 1982.
- Sidman J. W., Electronic Transitions Due To Nonbonding Electrons in Carbonyl, Aza-Aromatic, And Other Compounds, *Chem. Rev.*, **58**, 689-711, 1958.
- Somnitz H., Quantenchemische und dynamische Analyse von unimolekularen Reaktionen linearer Alkoxy-Radikale, Dissertation, Essen, 1999.
- Somnitz H. und Zellner R., Theoretical studies of unimolecular reactions of  $\text{C}_2\text{-C}_5$  alkoxy radicals: Part I. *Ab initio* molecular orbital calculations, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 1899-1905, 2000a.
- Somnitz H. und Zellner R., Theoretical studies of unimolecular reactions of  $\text{C}_2\text{-C}_5$  alkoxy radicals: Part II. RRKM dynamical calculations, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 1907-1918, 2000b.
- Somnitz H. und Zellner R., Theoretical studies of unimolecular reactions of  $\text{C}_2\text{-C}_5$  alkoxy radicals: Part III. A microscopic structure activity relationship (SAR), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 4319-4325, 2000c.
- Somnitz H., persönliche Mitteilung, 2000d.
- Strauss, W. A., Partielle Differentialgleichungen, Vieweg, 1995.

- Tan X. Q., Williamson J. M., Foster St. C. und Miller T. A., Rotationally Resolved Electronic Spectra of the Ethoxy  $\tilde{B} \leftarrow \tilde{X}$  Transition, *J. Phys. Chem.*, **97**, 9311-9316, 1993.
- Troe J., Theory of Thermal Unimolecular Reactions in the Fall-off Range. I. Strong Collision Rate Constants, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **87**, 161-169, 1983.
- von Büнау G. und Wolff T., Photochemie: Grundlagen, Methoden, Anwendungen, Verlag VCH, Weinheim, 1987.
- Wang C., Shemesh L. G., Deng W., Lilien M. D. und Dibble T. S., Laser-Induced Fluorescence Excitation Spectra of *tert*-Butoxy and 2-Butoxy Radicals, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 8207-8212, 1999.
- Wang C., Deng W., Shemesh L. G., Lilien M. D., Katz D. R. und Dibble T.S., Observation of Fluorescence Excitation Spectra of *tert*-Pentoxy and 3-Pentoxy Radicals, *J. Chem. Phys. A*, **104**, 10368-10373, 2000.
- Wantuck P. J., Oldenborg R. C., Baughcum St. L. und Winn K. R., Removal Rate Constant Measurements for  $\text{CH}_3\text{O}$  by  $\text{O}_2$  over the 298-973 K Range, *J. Phys. Chem.*, **91**, 4653-4655, 1987.
- Weber M. und Fischer H., Absolute Rate Constants for the  $\beta$ -Scission and Hydrogen Abstractions of the *tert*-Butoxyl Radical and for Several Radical Rearrangement: Evaluating Delayed Radical Formations by Time-Resolved Electron Spin Resonance, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 7381-7388, 1999.
- Wendt H. R. und Hunziker H. E. , Electronic absorption spectrum of  $\text{CH}_3\text{O}$ , *J. Chem. Phys.*, **71**, 5202-5205, 1979.
- Zellner R., Recent Advances In Free Radical Kinetics Of Oxygenated Hydrocarbon Radicals, *J. Chim. Phys.*, **84**, 403-407, 1987.

Zellner R., Global Aspects of Atmospheric Chemistry, ed. by Deutsche Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie e.V., R. Zellner guest ed., Steinkopff; Darmstadt, Springer; New York, 1999.

Zhu X., Kamal M. M. und Misra P., Laser-induced excitation and dispersed fluorescence spectra of the ethoxy radical, *Pure Appl. Opt.*, **5**, 1021-1029, 1996.

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name	Christian Lotz
Geburtsdatum	24. Dezember 1970
Geburtsort	Wanne-Eickel jetzt Herne
Familienstand	verheiratet, zwei Kinder
Anschrift	Finkenstraße 35, 44869 Bochum

## Schulbildung

August 1977 bis Juli 1981	Besuch der Grundschule an der Michaelstraße in Herne 2
August 1981 bis Juni 1990	Besuch des städtischen Gymnasiums Eickel in Herne 2
Juni 1990	Erwerb der allgemeinen Hochschulreife
Juli 1990 bis Juni 1991	Grundwehrdienst bei der Luftwaffe in Goslar und Husum

## Studium

Oktober 1991	Immatrikulation an der Ruhr-Universität Bochum im Diplom-Studiengang Chemie
Oktober 1993	Abschluß der Diplom-Vorprüfung
Juni 1996 bis November 1996	Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe Laser- und Luftchemie am Lehrstuhl für Physikalische Chemie I an der Ruhr-Universität Bochum unter Leitung von Prof. Dr. Friedrich Stuhl mit dem Titel: "Untersuchung der Temperatur- und Druckabhängigkeit der Löschkinetik von $\text{NH}(\text{b}^1\Sigma^+)$ mit molekularem Wasserstoff"
November 1996	Abschluß der Diplom-Hauptprüfung
Januar 1997 bis April 1998	Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe Laser- und Luftchemie am Lehrstuhl für Physikalische Chemie I an der Ruhr-Universität Bochum.
April 1998 bis März 2002	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Essen unter Leitung von Prof. Dr. Reinhard Zellner und Anfertigung der vorliegenden Dissertation