

Zeitaufgelöste Untersuchungen zum oxidativen Abbau
selektiv laserphotolytisch erzeugter Alkoxy-Radikale
unter NO_x-reichen Bedingungen der Troposphäre

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

des Fachbereichs Chemie

an der Universität Gesamthochschule Essen

Vorgelegt von

Holger Hein

aus Essen

Essen 1999

Vorsitzender: Prof. Dr. R. Sustmann

Referent: Prof. Dr. R. Zellner

Korreferent: Prof. Dr. H. Rehage

Tag der mündlichen Prüfung: 16.12.1999

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Juni 1996 bis September 1999 im Rahmen meiner Tätigkeit am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Gesamthochschule Essen. Sie wurde ausgegeben und betreut durch Herrn Prof. Dr. R. Zellner, dem mein Dank auch für die stetige Unterstützung während dieser Jahre gebührt. Ich danke Herrn Prof. Dr. H. Rehage für die Übernahme des Korreferats.

Mein spezieller Dank geht an die Mitarbeiter der „teuren Phase“, allen voran Herrn Dr. A. Hoffmann dafür, daß die zahllosen Hard- und Softwarekomponenten der verschiedenen Apparaturen - meist - reibungslos funktionierten. Den ehemaligen Mitarbeitern Dr. W. Malms und Dr. V. Mörs danke ich für die unterstützende Betreuung in der Anfangsphase und für ihre unermüdlichen Bemühungen, mich weiter in das Thema der Arbeit einzuführen.

Desweiteren muß ich mich bei den übrigen Mitgliedern der Arbeitsgruppe, ehemaligen wie momentanen, bedanken. Durch ihre immerwährenden Anregungen, Vorschläge und Diskussionen ist das Gelingen der vorliegenden Arbeit erst möglich geworden. Besonderer Dank gebührt hierbei den Mitarbeitern, die mich teilweise schon durch das Studium begleitet haben und nicht zuletzt durch außeruniversitäre Kontakte dafür gesorgt haben, daß die „Chemie“ in der Arbeitsgruppe so außerordentlich gut funktioniert hat. Dank an die Herren Umschlag, Hölscher, Dippel und Wagner.

Für die schnelle und stets zuverlässige Beseitigung kleinerer und größerer technischer Schwierigkeiten muß ich mich bei den Herren Gründer, Stricker und Dettmer sowie bei den Werkstätten unter der Leitung der Herren Klemz, Kutsch und Rausch bedanken.

Die Liste derjenigen, denen ich zu Dank verpflichtet bin, wäre ohne die Erwähnung meiner Familie unvollständig. Die Auflistung aller Dinge, die sie für mich getan hat, in denen sie mich unterstützt bzw. mit denen sie mir Freude bereitet hat, scheint mir endlos. Darum an dieser Stelle nur: Dank an Euch alle!

Inhaltsverzeichnis

<u>I. EINLEITUNG</u>	1
<u>II. BESCHREIBUNG DER VERWENDETEN EXPERIMENTELLEN AUFBAUTEN</u>	8
1 ZUSAMMENFASSENDER ÜBERSICHT	8
2 LASERPHOTOLYSE-LASERLANGWEGABSORPTIONS-LIF-APPARATUR	9
2.1 EXPERIMENTELLE ANORDNUNG	9
2.2 RADIKALERZEUGUNG MITTELS GEPULSTER LASERPHOTOLYSE	11
2.2.1 Excimer-Laser	11
2.2.2 Vorläufersubstanzen	13
2.2.3 Bestimmung der Radikalstartkonzentration	16
2.3 NACHWEIS VON OH-RADIKALEN MITTELS LASERLANGWEGABSORPTION	18
2.3.1 Ring-Farbstofflaser	19
2.3.2 Bestimmung der absoluten Laserwellenlänge	22
2.3.3 Argon-Ionenlaser	24
2.3.4 Optischer Aufbau	25
2.4 NACHWEIS VON NO ₂ MITTELS KONTINUIERLICHER LIF	26
2.4.1 Argon-Ionenlaser	27
2.4.2 Optischer Aufbau	28
2.5 MEßWERTERFASSUNG UND STEUERUNG DER MESSUNGEN	28
2.6 ERHALTENE SIGNALE	33
3 SPEKTROMETER MIT ICCD-KAMERA ALS DETEKTOREINHEIT	37
3.1 EXPERIMENTELLE ANORDNUNG	37
3.2 GITTERSPEKTROGRAPH	38
3.3 ICCD-KAMERA	39
3.4 ABLAUF DER MESSUNGEN UND BERECHNUNG DER ABSORPTIONSQUERSCHNITTE	40
4 GASDOSIERSYSTEM UND KONZENTRATIONSBESTIMMUNG DER GASE	41
5 DARSTELLUNG UND REINHEIT DER VERWENDETEN CHEMIKALIEN	43
5.1 GASE UND CHEMIKALIEN ZUM BETRIEB DER LASERSYSTEME	43
5.2 ANDERE CHEMIKALIEN	44

<u>III. ERGEBNISSE UND DISKUSSION</u>	47
1 ZUSAMMENFASSENDER ÜBERSICHT	47
2 GRUNDLAGEN DER AUSWERTUNG DURCH NUMERISCHE SIMULATION	48
3 ANALYSE DER ZUM ZERFALL FÄHIGEN RADIKALSYSTEME	55
3.1 SENSITIVITÄTSTESTS	56
3.1.1 Reaktion mit Sauerstoff	60
3.1.2 Unimolekularer Zerfall	66
3.1.3 Aussehen der Profile und zugeordnete Prozesse	69
3.2 BESTIMMUNG DER GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN	70
3.2.1 Reaktion mit Sauerstoff	73
3.2.2 Unimolekularer Zerfall	75
4 ANALYSE DER ZUR ISOMERISIERUNG FÄHIGEN RADIKALSYSTEME	81
4.1 ABSCHÄTZUNG DER BENÖTIGTEN GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN	81
4.2 SENSITIVITÄTSTESTS	87
4.2.1 Reaktion mit Sauerstoff	87
4.2.2 Isomerisierung der Alkoxy-Radikale	91
4.2.3 Isomerisierung der 4-Hydroxyalkoxy-Radikale	95
4.3 BESTIMMUNG DER GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN	96
4.3.1 Reaktion mit Sauerstoff	100
4.3.2 Isomerisierung der Alkoxy-Radikale	101
5 UV-ABSORPTIONSSPEKTREN UND OH-GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN	105
5.1 UV-ABSORPTIONSSPEKTREN	105
5.2 OH-GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN	107
5.2.1 Systematik der Auswertung	107
5.2.2 Ermittelte OH-Geschwindigkeitskonstanten	110
6 NOCON-FAKTOREN	111
6.1 BEDEUTUNG UND NUTZEN	111
6.2 EXPERIMENTELLE BESTIMMUNG	114
6.3 BERECHNUNG VON NOCON-FAKTOREN	119
<u>IV. ATMOSPHERISCH-CHEMISCHE RELEVANZ DER ERGEBNISSE</u>	122
1 REAKTIVITÄTSTREND DER SAUERSTOFFREAKTIONEN	123

2 IMPLIKATIONEN FÜR DEN OXIDATIVEN ABBAU VON N-ALKANEN	125
3 AUSWIRKUNGEN AUF ZUKÜNFTIGE MODELLRECHNUNGEN	131
<u>V. ZUSAMMENFASSUNG</u>	133
<u>VI. ANHÄNGE</u>	141
ANHANG A: VERWENDETE SIMULATIONSMECHANISMEN	141
ANHANG B: THERMOCHEMISCHE DATEN	148
<u>VII. LITERATURANGABEN</u>	150

I Einleitung

Ozon (O_3) tritt in der Erdatmosphäre zwar in allen Höhen auf, in zwei Höhenbereichen ist es jedoch für das „Ökosystem Erde“ von besonderer Bedeutung. In der mittleren Stratosphäre, etwa 25 km über dem Erdboden, befindet sich die Ozonschicht. Sie ist dafür verantwortlich, daß harte UV-Strahlung, die allen lebenden Organismen gefährlich wird, quantitativ aus dem Sonnenlicht herausgefiltert wird. Das Leben auf den Landflächen der Erde sowie der obersten Schicht der Ozeane ist auf diese Schutzfunktion des Ozons angewiesen (ZELLNER, 1999).

Eine gänzlich andere Wirkung entfaltet Ozon dagegen in Bodennähe. Troposphärisches Ozon wirkt als Reizgas, das pflanzliches wie auch tierisches Gewebe zu schädigen vermag (siehe z.B. CUIJPERS et al., 1995, TERRY et al., 1995). Aus diesem Grund ist die Bildung troposphärischen Ozons seit etwa Mitte der 70er Jahre Gegenstand der wissenschaftlichen Forschung. In den vergangenen Jahren ist die Wirkung troposphärischen Ozons und anderer Oxidantien des sogenannten Sommer- oder Photosmogs zudem immer mehr in das Interesse der Öffentlichkeit und damit der politischen Verantwortungsträger gerückt. Dies führte zu einer Reihe von gesetzlichen Regelungen, die ein Auftreten von Ozon und Photosmog minimieren bzw., wenn möglich, ganz verhindern sollen. In der Europäischen Union gibt es daher ein System von Grenz- und Schwellenwerten, bei deren Überschreiten Warnungen an die Bevölkerung ausgegeben werden.

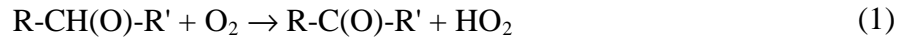
Zusätzlich zu diesen Regelungen auf EU-Ebene, ist in der Bundesrepublik Deutschland mit der Einführung des Gesetzes zur Änderung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (sogenanntes „Ozongesetz“) im Juli 1995 ein wesentlich weiterreichender Maßnahmenkatalog in Kraft getreten. Das „Ozongesetz“ sieht großflächige Fahrverbote für nichtschadstoffarme Kraftfahrzeuge vor, wenn an mindestens drei Meßstationen im Bundesgebiet, die mehr als 50 km aber nicht weiter als 250 km voneinander entfernt sein müssen, eine Ozonkonzentration von $240 \mu\text{g m}^{-3}$ (1-h-Mittelwert) auftritt. Zusätzlich muß damit zu rechnen sein, daß auch am folgenden Tag im Bereich dieser Meßstationen ähnlich hohe Ozonkonzentrationen vorhergesagt werden. Bei einem Schwellenwert der Ozonkonzentration von $180 \mu\text{g m}^{-3}$ ergeht ein

Appell an die Bevölkerung, auf den Gebrauch von Kraftfahrzeugen und anderen durch Verbrennungsmotoren angetriebene Maschinen zu verzichten (BUNDESGESETZBLATT, 1995). Da das „Ozongesetz“ Ende 1999 ausläuft, werden neue Regelungen gefunden werden müssen, um der Bildung schädlichen Photo-smogs auf gesetzlicher Ebene zu begegnen. Gleich wie diese Regelungen aussehen werden, sie müssen auf jeden Fall den elementaren Bildungsprozessen troposphärischen Ozons Rechnung tragen.

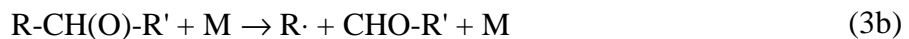
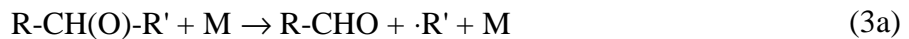
Vereinfacht lassen sich die Vorgänge, die zur Bildung von Photo-smog führen, auf zwei Prozesse zurückführen. Auf der einen Seite stehen die meteorologisch-dynamischen Prozesse der Troposphäre, wie beispielsweise die Luftmassenzirkulation. Diese Vorgänge beeinflussen die räumliche und zeitliche Verteilung und damit die lokale Konzentration von Spurenstoffen. Auf der anderen Seite ist die Bildung von Photo-smog die direkte Folge des oxidativen Abbaus flüchtiger organischer Verbindungen (VOCs, Volatile Organic Compounds) in Gegenwart von Stickoxiden (NO_x) und Sonnenlicht. Sowohl VOCs als auch NO_x sind zu großen Teilen in den Abgasen von Kraftfahrzeugen enthalten, so daß der Kfz-Individualverkehr der Hauptemittent dieser Verbindungsklassen in der urbanen Troposphäre darstellt (FINLAYSON-PITTS und PITTS, 1986). Während der Tagesstunden, d.h. bei Einwirkung von intensivem Sonnenlicht, erfolgt der einleitende Schritt der VOC-Oxidation nahezu ausschließlich durch den Angriff eines Hydroxyl-(OH)-Radikals auf den VOC (CARTER und ATKINSON, 1985). Bei dieser Reaktion entsteht neben Wasser ein Alkyl-Radikal. Dieses setzt sich in einem Dreierstoß sehr schnell mit elementarem Sauerstoff zu einem Alkylperoxy-Radikal um. Unter NO_x -reichen Bedingungen, wie sie nahezu auf der gesamten Nordhemisphäre gefunden werden, insbesondere jedoch in Ballungsgebieten mit hohem Kfz-Aufkommen, kommt es zu einer Übertragung eines Sauerstoffatoms aus dem Alkylperoxy-Radikal auf ein NO -Molekül, welches somit zum NO_2 oxidiert wird. Das bei dieser Reaktion entstandene Alkoxy-Radikal vermag nun, in Abhängigkeit seiner genauen Struktur sowie von äußeren Einflüssen, wie Temperatur und Druck, bis zu drei miteinander konkurrierende Reaktionen einzugehen (ATKINSON, 1997a). Diese Reaktionen sind im einzelnen:

- Eine Reaktion mit O_2 , die unter Abstraktion eines Wasserstoffatoms abläuft. Es entstehen HO_2 und ein Aldehyd bzw. ein Keton, je nach dem, ob es sich bei dem Alkoxy-Radikal um ein primäres oder ein sekundäres Radikal handelt. Wie die anderen Peroxy-Radikale, re-

giert auch HO₂ in NO_x-reicher Umgebung schnell und nahezu ausschließlich mit NO, wobei es zu einer zweiten Peroxy/Oxy-Konversion kommt.

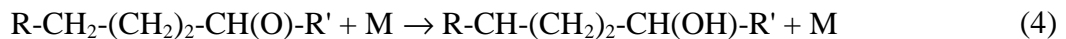


- Ein thermischer Zerfall in einen Aldehyd sowie ein Alkyl-Restradikal. Im Falle von sekundären Alkoxy-Radikalen (R' ≠ H) besitzt dieser Zerfall seinerseits wieder zwei Kanäle:

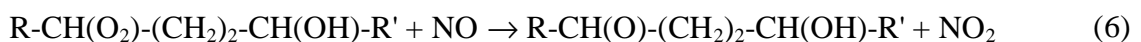
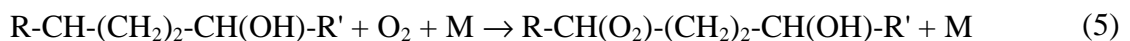


Das aus dem Zerfall resultierende Alkyl-Radikal unterliegt im folgenden sofort der Weiteroxidation, d.h. es lagert erneut O₂ an und bildet ein Alkylperoxy-Radikal, welches mit NO unter Bildung eines zweiten Alkoxy-Radikals und NO₂ reagiert.

- Eine Isomerisierung, die über eine intramolekulare 1,5-Wasserstoffverschiebung verläuft. Dabei wird ein nur gering gespannter und somit energetisch günstiger 6-gliedriger Übergangszustand durchlaufen. Das Produkt dieses 1,5-H-Shifts ist ein 4-Hydroxyalkyl-Radikal.



Da auch bei diesem Teilchen das radikalische Zentrum an einem Kohlenstoffatom lokalisiert ist, erfolgt ebenfalls eine sofortige Weiteroxidation in deren Verlauf es zur Bildung eines 4-Hydroxyalkoxy-Radikals (R-CH(O)-(CH₂)₂-CH(OH)-R') kommt.



Da in Reaktion (2) OH-Radikale zurückgebildet werden, verläuft der gesamte Prozeß ohne OH-Verbrauch, d.h. autokatalytisch, so daß die Oxidationskette mehrmals durchlaufen werden kann. Die eben beschriebenen Reaktionsmöglichkeiten sind schematisch in Abbildung 1.1 am Beispiel des n-Pentans dargestellt. Die Abbildung verdeutlicht, daß Alkoxy-Radikale den zentralen Verzweigungspunkt innerhalb eines solchen Oxidationsmechanismus darstellen. Vom Verzweigungsverhältnis der Alkoxy-Radikalreaktionen hängt maßgeblich die qualitative und quantitative Zusammensetzung der primären Oxidationsprodukte, also die Zusammensetzung des resultierenden Photosmogs, ab. Damit bestimmt das Verzweigungsverhältnis auch die

Anzahl der auftretenden Peroxy/Oxy-Konversionen und damit die Menge an NO_x , die pro oxidiertem Molekül des Ausgangs-VOCs produziert wird. Da dem NO_2 eine besondere Rolle in der Produktion troposphärischen Ozons zukommt, sind die Reaktionen der Alkoxy-Radikale entscheidend für das Verständnis der Ozonbildung.

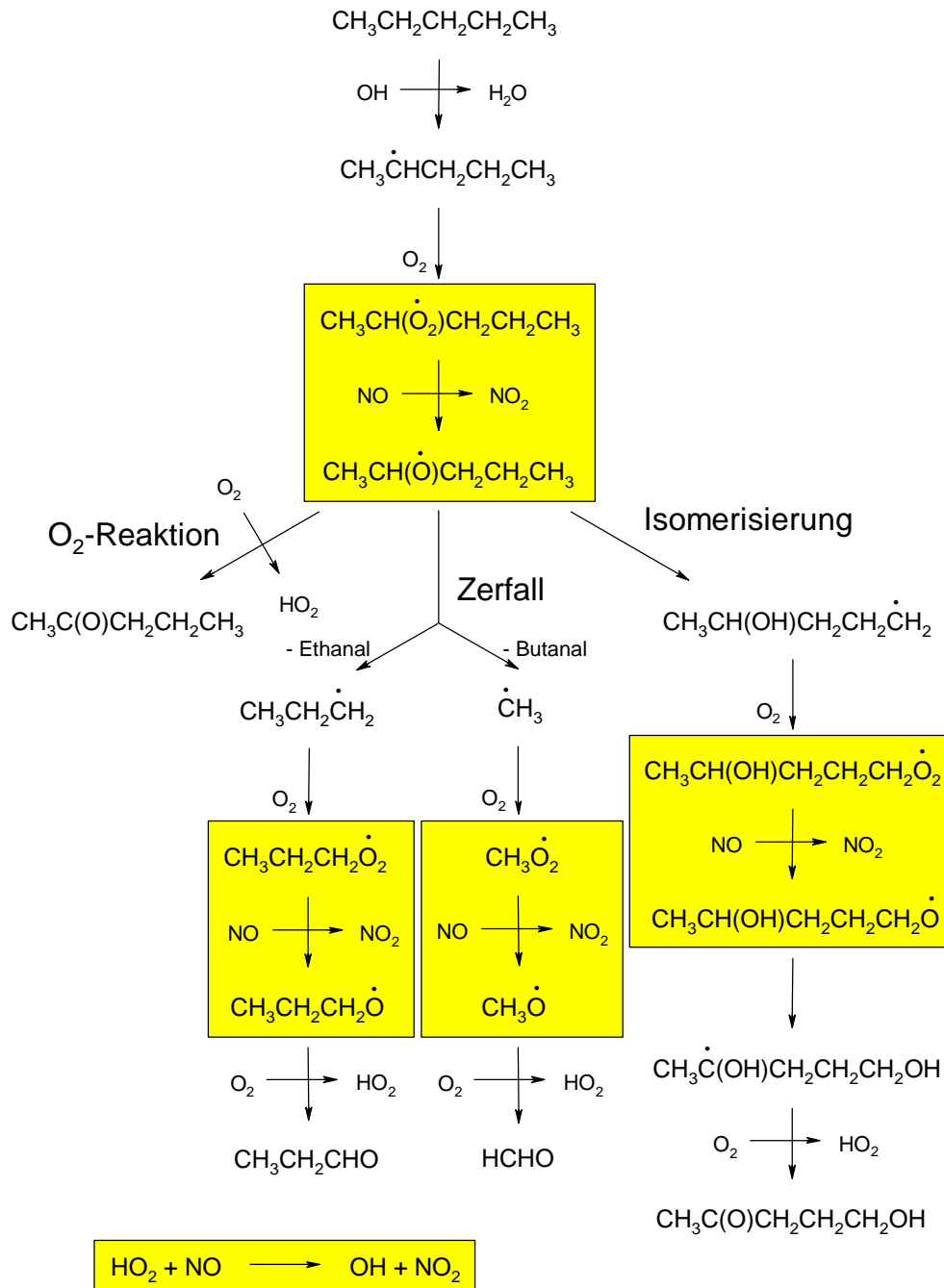


Abb. 1.1: Schematische Darstellung des oxidativen Abbaus eines Kohlenwasserstoffs in Gegenwart von NO_x am Beispiel des n-Pentans. Es ist zu beachten, daß beim Angriff von OH auf n-Pentan neben den gezeigten 2-Pentyl-Radikalen auch 1- und 3-Pentyl-Radikale gebildet werden. Die auftretenden Peroxy/Oxy-Konversionen im Falle des 2-Pentyl-Systems sind hervorgehoben.

Das im Zuge der Oxidation durch Peroxy/Oxy-Konversionen (in Abbildung 1.1 farblich hervorgehoben) gebildete NO_2 ist unter den Strahlungsverhältnissen der Troposphäre nicht stabil. Es wird durch Licht im nahen UV-Bereich photolytisch gespalten, so daß die Lebensdauer von NO_2 bezüglich der Photolyse lediglich wenige Minuten beträgt. Das bei der Photolyse gebildete O-Atom rekombiniert umgehend mit elementarem Sauerstoff zu Ozon (ZELLNER, 1999).



Die primären Oxidationsprodukte des VOC-Abbaus, Aldehyde und Ketone, können ihrerseits durch OH-Radikale angegriffen werden, wobei eine ähnliche Reaktionsfolge, wie bereits beschrieben, initiiert wird. Da sie häufig reaktiver als der Ausgangs-VOC sind, liefert die Oxidation der primären Produkte in der Regel mehr Ozon, als der Abbau des ursprünglich emittierten VOCs.

Der Prognose von Ozonkonzentrationen mit geeigneten Computermodellen, die neben den meteorologischen Einflüssen auch die chemischen Vorgänge berücksichtigen, kommt eine zentrale Bedeutung zu. Eine solche Vorhersage der Verteilung und Konzentration chemisch sehr aktiver Verbindungen ist jedoch nur bei genauer Kenntnis aller Prozesse, die zur Bildung von Photosmog beitragen, möglich. Somit ist ein genaues Verständnis dieser Prozesse nicht nur unabdingbar, sondern liegt auch im Interesse der Öffentlichkeit.

Zum Verstehen der Bildung von Photosmog sind direkte Laboruntersuchungen der elementaren chemischen Umsetzungen, aus denen der vollständige Oxidationsmechanismus aufgebaut ist, prinzipiell ein geeignetes Mittel. Abbildung 1.1 verdeutlicht jedoch auch, daß die Mechanismen der VOC-Oxidation sehr schnell außerordentlich kompliziert werden. Allein für die strukturell einfachen 2-Pentoxy-Radikale existieren drei verschiedene Reaktionsmöglichkeiten. Dabei darf nicht außer acht gelassen werden, daß im Zuge der Oxidation von n-Pentan neben 2-Pentyl-Radikalen auch 1- und 3-Pentyl-Radikale gebildet werden, so daß tatsächlich eine noch größere Vielfalt von Reaktionen auftritt. Eine direkte experimentelle Untersuchung einzelner Radikalreaktionen wird somit immer schwerer und ist mit den heute zur Verfügung stehenden Methoden bereits bei C_6 -Verbindungen nur noch in Ausnahmefällen möglich. Da jedoch die Mehrzahl der tatsächlich in die Troposphäre emittierten VOCs, insbesondere solche biogenen Ursprungs, mehr als sechs C-Atome enthält, ist es notwendig, Wege zu finden, die

Oxidationsmechanismen auch dieser VOCs mit hinreichender Genauigkeit zu untersuchen. Eine Möglichkeit dies zu bewerkstelligen, liegt in sogenannten Struktur-Aktivitäts-Relationen (SARs), die bestimmte charakteristische Größen, z.B. Bindungs- oder Reaktionsenthalpien, mit Geschwindigkeitskonstanten elementarer Reaktionen in Beziehung setzen. So kann eine unbekannte Geschwindigkeitskonstante mittels der SAR verlässlich abgeschätzt werden. Zwar gibt es solche SARs bisher für eine Vielzahl verschiedener Reaktionsklassen (KWOK und ATKINSON, 1995, DEMORE, 1996, ASCHMANN und ATKINSON, 1995), SARs für Alkoxy-Radikalreaktionen sind jedoch äußerst schwierig zu etablieren und deshalb bisher auch mit einer vorläufigen und sehr ungenauen Ausnahme (ATKINSON, 1997b) nicht zugänglich. Dies liegt zum einen daran, daß Alkoxy-Radikale mehrere grundsätzlich verschiedene (unimolekulare sowie bimolekulare) Reaktionen zeigen können (s.o.). Daher vermag eine einzige SAR die Reaktionen von Alkoxy-Radikalen nicht zu beschreiben. Zum anderen sind Alkoxy-Radikale schwierig experimentell zu untersuchen, so daß das Erarbeiten einer hinreichend genauen Datenbasis, auf die sich jede SAR stützen muß, bislang nicht möglich war. In der Tat wiegt der letztere Punkt so schwer, daß theoretische *ab initio*- und RRKM-Behandlungen für die Untersuchung höherer, d.h. $> C_6$, Alkoxy-Radikale geeigneter erscheinen, als experimentelle Studien. Diese theoretischen Verfahren, obwohl bereits heute verfügbar, bedürfen dringend der Validierung durch experimentelle Untersuchungen an kleineren Radikalsystemen, bevor die von ihnen gelieferten kinetischen und mechanistischen Informationen für Schlußfolgerungen herangezogen werden können.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand daher darin, absolute Geschwindigkeitskonstanten der bisher wenig untersuchten Reaktionen von Alkoxy-Radikalen unter Bedingungen der NO_x -belasteten Troposphäre zu bestimmen. Diese experimentell bestimmten Daten sind prinzipiell dazu in der Lage, mittels quantenchemischer Methoden ermittelter Informationen auf deren Richtigkeit hin zu überprüfen und gegebenenfalls die verwendeten *ab initio*- und RRKM-Methoden zu modifizieren. Mit Hilfe der solcherart validierten theoretischen Methoden können dann die Reaktionen experimentell nicht zugänglicher Alkoxy-Radikalsysteme untersucht werden, wobei deren Ergebnisse für eine zukünftige, verlässliche Prognose troposphärischen Ozons unabdingbar sind.

Als zu untersuchende Alkoxy-Radikale wurden in dieser Arbeit die primären und sekundären Butoxy- und Pentoxy-Radikale gewählt. In vorbereitenden Experimenten wurden zunächst die UV-Absorptionsspektren und die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von

OH-Radikalen mit geeignet erscheinenden Radikalvorläufern, den Bromalkanen 1- und 2-Brombutan sowie 1-, 2- und 3-Brompentan, gemessen. Das Hauptaugenmerk der Arbeit lag jedoch auf der Untersuchung der fünf Radikalsysteme 1- und 2-Butoxy sowie 1-, 2- und 3-Pentoxy.

Neben den Untersuchungen einzelner Elementarreaktionen innerhalb eines Oxidationsmechanismus sollte außerdem ein Konzept entwickelt werden, mit dem es möglich ist, komplette Mechanismen beliebiger VOCs in einem Parameter zusammenzufassen. Die in dieser Arbeit erstmalig vorgestellten NOCON-Faktoren (NOCON = NO CONversion) sind in der Lage, diese Funktion zu übernehmen.

II Beschreibung der verwendeten experimentellen Aufbauten

1 Zusammenfassende Übersicht

Will man Alkoxy-Radikale direkt nachweisen, z.B. mittels Absorptions- oder Fluoreszenzmessungen, treten erhebliche Schwierigkeiten auf. Diese rühren daher, daß es keine experimentellen Methoden gibt, lineare Alkoxy-Radikale, die mehr als drei C-Atome beinhalten, selektiv und mit guter Ausbeute zu erzeugen. Erst kürzlich gelang es zwei Arbeitsgruppen, die Reaktionen von *tert.*-Butoxy-Radikalen (BLITZ et al., 1999, LOTZ und ZELLNER, 1999) mit Hilfe der Laser-induzierten Fluoreszenz zu beobachten. Obwohl dies einen Fortschritt in der spektroskopischen Charakterisierung von Alkoxy-Radikalen darstellt, hat die LiF-Detektion für kinetische Untersuchungen den Nachteil, daß für jedes zu untersuchende Radikal zuvor entsprechende Fluoreszenzanregungs- bzw. Fluoreszenzspektren gemessen werden müssen. Dies setzt selbstverständlich voraus, daß das Radikal überhaupt Fluoreszenz zeigt, was mit zunehmender Größe des Radikals immer unwahrscheinlicher wird. Soll dagegen mit nur einem Experiment der Oxidationsmechanismus einer Vielzahl strukturell unterschiedlicher VOCs untersucht werden, bedarf es einer Methode, die von den verwendeten VOCs gänzlich unabhängig ist. Hier hat sich die gleichzeitige und zeitaufgelöste Detektion von NO₂ und OH-Radikalen bewährt. Diese beiden Spezies sind gut geeignet, Oxidationen verschiedenster VOCs zu verfolgen, da sie in jedem Mechanismus mit einer charakteristischen Ausbeute und zeitlichen Entwicklung gebildet werden, so daß in aller Regel Rückschlüsse auf einzelne Reaktionen gezogen werden können.

OH-Radikale wurden mittels Laserlangwegabsorption (LLPA) bei einer Wellenlänge von 308.417 nm nachgewiesen. Das Analysenlicht erzeugte ein Argon-Ionenlaser gepumpter und intern frequenzverdoppelter Ring-Farbstofflaser. Die Absorptionsweglänge wurde durch Verwendung einer White-Zelle erhöht. Das komplette OH-Nachweissystem wird in Kapitel 2.3 erläutert. Der Nachweis von NO₂ erfolgte über kontinuierliche Laser-induzierte Fluoreszenz

(cw-LiF) nach Anregung bei einer Wellenlänge von 488 nm. Die Wellenlänge wurde von einem Argon-Ionenlaser bereitgestellt. Mit Hilfe eines Photomultipliers (SEV) konnte das Fluoreszenzlicht oberhalb einer Wellenlänge von 510 nm detektiert werden. Die Details des NO_2 -Nachweises werden in Kapitel 2.4 ausführlich beschrieben. In den verschiedenen Experimenten war die Erzeugung unterschiedlicher Radikale notwendig. Dies übernahm ein Excimer-Laser, der wahlweise bei einer Wellenlänge von 248 oder 351 nm betrieben werden konnte. In Kapitel 2.2 findet sich eine Beschreibung des Lasersystems sowie der verschiedenen Radikalvorläufer.

UV-Absorptionsspektren zwischen 220 und 340 nm der bereits erwähnten Brombutane und -pentane wurden in dieser Arbeit mit Hilfe eines Gitterspektrometers, das mit einer CCD-Kamera als Detektoreinheit ausgerüstet war, gemessen. Der Aufbau des Spektrometers wird in Kapitel 3 behandelt.

Die Beschreibung der verwendeten experimentellen Aufbauten wird durch die Vorstellung des Gasdosiersystems (Kapitel 4), das in allen durchgeführten Experimenten unverändert blieb, sowie der Erwähnung der verwendeten Chemikalien und ihrer Reinheit (Kapitel 5) vervollständigt.

2 Laserphotolyse-Laserlangwegabsorptions-LiF-Apparatur

2.1 Experimentelle Anordnung

Abbildung 2.1 stellt schematisch die PLP-LLPA-cw-LiF-Apparatur dar. Lediglich für die Untersuchung der Alkoxy-Radikalreaktionen wurde sowohl der NO_2 - als auch der OH-Nachweis benötigt. Während für die Messung der OH-Geschwindigkeitskonstanten auf den NO_2 -Nachweis verzichtet werden konnte, wurde der OH-Nachweis bei der Bestimmung der NOCON-Faktoren nicht benötigt. Die Komponenten zur elektronischen Meßwerterfassung und zur Steuerung der Apparatur sowie das Gasdosiersystem waren bei den verschiedenen Messungen stets dieselben, daher werden sie in späteren Kapiteln dieses Abschnitts eigens behandelt.

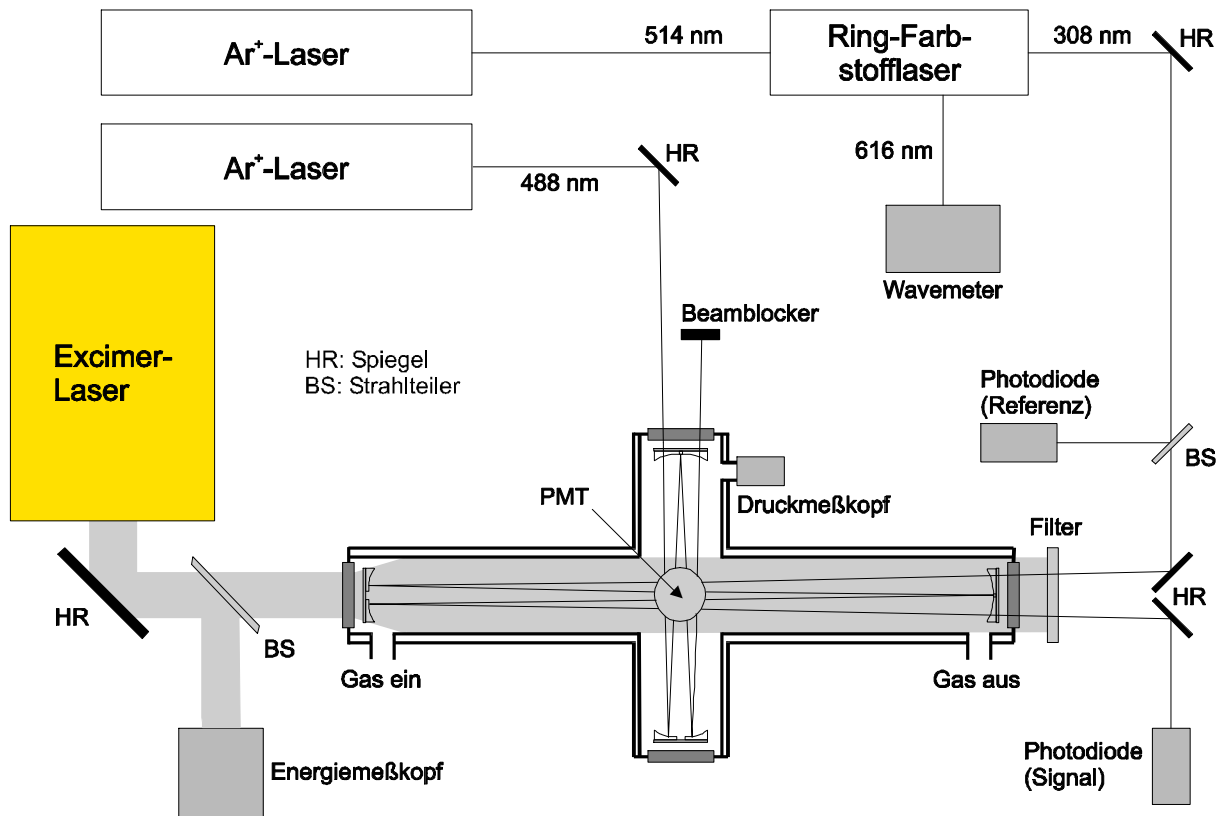


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der kombinierten PLP-LLPA-cw-LiF-Apparatur zum gleichzeitigen und zeitaufgelösten Nachweis von NO_2 und OH-Radikalen.

Mit Ausnahme des Excimer-Lasers sind alle in Abbildung 2.1 dargestellten Komponenten auf speziellen Gewinderasterplatten (Fa. Newport) weitestgehend schwingungsfrei montiert. Die gesamte Anlage befindet sich in einem auf 20°C klimatisierten Laborraum, um eine thermische Dejustage des sehr anfälligen Ring-Farbstofflasers zu vermeiden. Eine ausführliche Beschreibung der PLP-LLPA-cw-LiF-Apparatur findet sich unter anderem bei HOFFMANN, 1991, oder bei HOFFMANN et al., 1992.

Der Reaktor besteht aus zwei senkrecht zueinander angeordneten Rohren mit einem Innendurchmesser von 5 cm. Die Enden der Rohre sind mit vakuumdichten Flanschen verschlossen, in die Quarzfenster eingelassen sind. Die Strahlen des PhotolyseLasers und des OH-NachweisLasers werden beide an entgegengesetzten Seiten in die lange Achse ($l = 140 \text{ cm}$) eingespiegelt. Der NO_2 -Anregungslaser wird dagegen durch die kurze Achse ($l = 60 \text{ cm}$) geführt. Oberhalb des Kreuzungspunktes der Laserstrahlen, also senkrecht auf der Ebene, die durch die beiden Achsen definiert wird, befindet sich der PMT zur Messung der NO-Fluoreszenz. Um den eventuellen Einfluß von Streulicht des PhotolyseLasers zu minimieren, sind in der langen

Achse Blenden angebracht. Desweiteren sind alle Flächen innerhalb des Reaktors mit schwarzem, graphithaltigem Teflon beschichtet.

Auf der einen Seite der langen Achse befindet sich die Zuführung aus dem Gasdosiersystem, während sich auf der anderen der Anschluß an eine Vakuumpumpe befindet. Mit Hilfe dieser Drehschieberpumpe (Trivac D 65 BCS, Fa. Leybold) können Volumenströme im Bereich von $100 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ bei einem typischen Gesamtdruck im Reaktor von 50 mbar erzeugt werden. Das entspricht einer linearen Strömungsgeschwindigkeit von mindestens 70 cm s^{-1} , so daß ein vollständiger Austausch des Reaktionsgemisches weniger als 2 Sekunden erfordert. Die Leckrate des Reaktors lag stets unterhalb von 5 mbar h^{-1} , was einen Volumenstrom von $0.01 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ bedeutet. Bezogen auf einen Volumenstrom der Reaktionsmischung von $100 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, beträgt der durch die Leckrate bedingte Gaseintritt weniger als 0.01% und kann somit während einer Messung vernachlässigt werden. Die Messung des Gesamtdrucks innerhalb des Systems erfolgt durch ein beheizbares Druckmeßgerät (Baratron, Fa. MKS) mit einem Meßbereich bis 100 mbar. Zwischen Reaktor und Drehschieberpumpe ist ein Regelventil (Typ 153, Fa. MKS) angebracht, das durch einen Gasfluß-Controller (647b, Fa. MKS) angesteuert wird. Es dient zur aktiven Druckregelung und ist in der Lage einen vorgegebenen Druck konstant zu halten.

2.2 Radikalerzeugung mittels gepulster Laserphotolyse

2.2.1 Excimer-Laser

Als Photolyselichtquelle stand ein Excimer-Laser (EMG 200E, Fa. Lambda Physik) zur Verfügung. Dieser liefert in Abhängigkeit der verwendeten Gasmischung, die als aktives Medium verwendet wird, Strahlung bei Wellenlängen von 193, 248 oder 351 nm. Für die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente waren jedoch keine Photolysen bei 193 nm erforderlich, so daß der Excimer-Laser bei dieser Wellenlängen nicht betrieben werden mußte. In Tabelle 2.1 sind die vom Hersteller genannten Spezifikationen bei den verwendeten Wellenlängen angeführt (LAMBDA PHYSIK, 1981).

Tab. 2.1: Physikalische Daten des Excimer-Lasers für die in dieser Arbeit verwendeten Wellenlängen von 248 und 351 nm.

Wellenlänge [nm]	248	351
Aktives Medium	KrF	XeF
Maximale Pulsenergie [mJ]	500	150
Impulshalbwertsbreite [ns]	16	
Strahlabmessungen [mm]	9 x 26	
Divergenz [mrad]	2 (vertikal), 4 (horizontal)	
Amplitudenstabilität [%]	± 5	

Bevor der Strahl des Excimer-Lasers über einen für die jeweilige Wellenlänge hochreflektierenden Spiegel in den Reaktor eingekoppelt wird, wird mittels einer Quarzplatte ein geringer Teil des Strahls auf einen Energiemeßkopf (Labmaster E, Fa. Coherent) gelenkt. Die auf diese Weise gemessene relative Photolyseenergie wird während einer Messung kontinuierlich aufgezeichnet. Sie dient zur Abschätzung der insgesamt in den Reaktor eingekoppelten Photolyseenergie.

Eine gewisse Unsicherheit bezüglich der Photolyseenergie entsteht durch die Tatsache, daß der Photolyselaserstrahl beim Durchtritt durch das Quarzfenster und durch den geteilten White-Spiegel des OH-Nachweises auf undefinierte Weise abgeschwächt und aufgeweitet wird. Daraus ergeben sich Unsicherheiten in der Strahlgeometrie und im Strahlprofil, die bei der Bestimmung der Photolyseenergie im Inneren des Reaktors unbedingt berücksichtigt werden müssen. Desweiteren ist die radiale Energieverteilung im Photolysestrahl nicht bekannt. Es ist jedoch statthaft, eine Gauß- oder Gauß-ähnliche Verteilung anzunehmen. Daraus resultiert ein radialer Energiegradient, der zu einem radialen Konzentrationsgradienten der erzeugten und damit auch der beobachteten Radikale führt. In Abhängigkeit der Natur der Radikale sowie der übrigen experimentellen Bedingungen, wie Druck, Temperatur und genauer geometrischer Anordnung des Photolyselasers bezüglich der Nachweislaser, d.h. Justage der Lasersysteme zueinander, muß mit einer Diffusion der Radikale aus den Beobachtungsvolumina heraus

gerechnet werden. Diese Diffusion lässt sich durch eine Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung ausdrücken. In Messungen wurden diffusionsbedingte Geschwindigkeitskonstanten in einem Bereich von 10 bis 50 s⁻¹ beobachtet.

2.2.2 Vorläufersubstanzen

Mit Hilfe des Excimer-Lasers wurde eine Reihe verschiedener Radikale bei unterschiedlichen Photolysewellenlängen I_{ph} erzeugt:

- OH-Radikale aus HNO₃ für die Messung von OH-Geschwindigkeitskonstanten ($I_{PH} = 248$ nm).
- Cl-Atome aus Cl₂ für die Messung von NOCON-Faktoren ($I_{PH} = 351$ nm).
- Primäre und sekundäre Butyl- und Pentyl-Radikale aus entsprechenden Brombutanen und -pentanen für die Untersuchung der Alkoxy-Radikalreaktionen ($I_{PH} = 248$ nm).

Die verwendeten Radikalvorläufersubstanzen sowie die relevanten Absorptionsquerschnitte sind in Tabelle 2.2 zusammengestellt.

Tab. 2.2: Erzeugte Radikale, deren Vorläufersubstanzen und Absorptionsquerschnitte bei der jeweiligen Photolysewellenlänge. σ für HNO₃ und Cl₂ aus DEMORE et al., 1997, alle übrigen aus dieser Arbeit.

Radikal	Vorläufer	I_{ph} [nm]	σ_{1PH} [10^{-20} cm ²]	Benötigt für Experiment
OH	HNO ₃	248	2.0 ± 0.6	OH-Geschwindigkeitskonstanten
Cl	Cl ₂	351	19 ± 6	NOCON-Faktoren
1-C ₄ H ₉	1-C ₄ H ₉ Br	248	0.79 ± 0.08	Alkoxy-Radikalreaktionen
2-C ₄ H ₉	2-C ₄ H ₉ Br	248	1.2 ± 0.1	
1-C ₅ H ₁₁	1-C ₅ H ₁₁ Br	248	0.12 ± 0.01	
2-C ₅ H ₁₁	2-C ₅ H ₁₁ Br	248	1.2 ± 0.1	
3-C ₅ H ₁₁	3-C ₅ H ₁₁ Br	248	1.2 ± 0.1	

Bromalkane und Iodalkane

Tabelle 2.2 verdeutlicht, daß die Bromalkane bei der verwendeten Photolysewellenlänge von 248 nm relativ geringe Absorptionsquerschnitte aufweisen. In Kapitel III.8 wird gezeigt, daß diese Absorptionsquerschnitte bei 193 nm, die ebenfalls mit dem verwendeten Excimer-Laser hätten erzeugt werden können, signifikant größer sind als die bei 248 nm. Desweiteren kann aufgrund des bathochromen Effektes von Iodatomen erwartet werden, daß die Absorptionsquerschnitte entsprechender Iodbutane und -pentane bei 248 nm erheblich größer sind als die ihrer Bromanaloge. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde daher zunächst versucht, Alkoxy-Radikale durch die Photolyse entsprechender Iodalkane herzustellen. Dies erwies sich jedoch als nicht durchführbar. Die in diesen Experimenten erhaltenen NO_2 - und OH-Konzentrations-Zeit-Profile ließen sich nicht durch bekannte Mechanismen in entsprechenden Simulationsrechnungen reproduzieren.

Da die verwendete PLP-LLPA-cw-LiF-Apparatur über keine Möglichkeiten zur Analyse organischer Produkte verfügt, war es nicht möglich, den genauen Grund für das Scheitern der Simulation festzustellen. Es gibt jedoch zwei Hinweise auf mögliche Ursachen. Zum einen ist die Bildung von Iod-Alkylperoxy-Radikalkomplexen (RQ-I) bekannt. Entsprechende Additionsverbindungen konnten beim oxidativen Abbau von Iodethan nachgewiesen werden (JENKIN und COX, 1991, JENKIN et al., 1993). Es erscheint nur folgerichtig zu sein, die Bildung solcher RO_2 -I-Addukte auch im Falle von Iodbutanen und -pentanen anzunehmen. Dies gilt insbesondere, wenn es sich um sekundäre Alkylperoxy-Radikale handelt, da die Bildung von Additionsverbindungen bei sekundären Radikalen stets schneller verläuft als bei primären. Da die Geschwindigkeitskonstanten dieser Adduktbildung sowie die relativen Konzentrationen der durch die Photolyse gebildeten Alkyl-Radikale und Iodatome nicht bekannt sind, kann ein solcher Prozess nicht in einem Simulationsmechanismus berücksichtigt werden. Ein weiteres unerwünschtes Nebenprodukt der Iodalkanphotolyse ist Iodwasserstoff (HI). ROSS und JOHNSTON haben mittels massenspektrometrischer Detektion der Produkte die primären Prozesse bei der Excimer-Laserphotolyse verschiedener primärer, sekundärer und tertiärer Iodalkane untersucht (ROSS und JOHNSTON, 1995). Sie konnten zeigen, daß bei der Photolyse sekundärer und tertiärer Iodalkane bei 248 nm neben Alkyl-Radikalen und Iodatomen auch Iodwasserstoff entsteht. Die Bildung von HI erfolgt dabei unimolekular durch α,β -Eliminierung, d.h. es tritt sofort HI aus dem Iodalkan aus. Die Ausbeute an HI steigt dabei mit zunehmender Anzahl an β -Wasserstoffatomen. Lediglich im Falle von primären Iodalkanen werden

ausschließlich Alkyl-Radikale und Iodatome produziert. Die überschüssige Photolyseenergie wird auch zur Anregung der Iodatome aufgewandt. Daher liegt ein großer Teil der Iodatome im angeregten $^2P_{1/2}$ -Zustand vor. Komplizierter werden die Verhältnisse bei 193 nm als Photolysewellenlänge. Da eine bedeutend größere Energiemenge mit jedem Photon absorbiert wird, ist die nach dem C-I-Bindungsbruch im Alkyl-Radikal verbleibende Restenergie groß genug, daß eine C-C-Bindung gebrochen werden kann. So kommt es zur Spaltung des Alkyl-Radikals an einer nahezu beliebigen Stelle entlang der Kohlenstoffkette. Auf diese Weise entstehen unterschiedlich lange Fragmente des Iodalkans. Zusätzlich kann es zu einer H-Eliminierung aus dem Alkyl-Radikal und damit zur Bildung eines Alkens kommen. Eine Verwendung von 193 nm als Photolysewellenlänge erschien daher ungeeignet. Zu ähnlichen Ergebnissen kommen auch MIYOSHI et al., 1999, die den thermischen Zerfall von Iodpropanen und -butanen untersucht haben. Sie konnten zeigen, daß der relative Anteil des C-I-Bindungsbruchs bei den untersuchten primären Iodverbindungen ca. 0.8 beträgt. Bei sekundären Iodalkanen nimmt er dagegen auf ca. 0.3 ab, während er für tertiäre sogar nur 0.05 beträgt. Auch dies belegt, daß mit zunehmendem Verzweigungsgrad die Eliminierung von HI immer wichtiger wird.

Um die erwähnten Schwierigkeiten bezüglich der Photolyse der Radikalvorläufer auszuschließen, wurden ausschließlich Bromalkane als Vorläufersubstanzen für Alkyl-Radikale verwendet. Außerdem erfolgte die Photolyse stets bei 248 und nicht bei 193 nm. Zwar sind keine Untersuchungen der Photofragmentation von Bromalkanen durchgeführt worden, doch können gewisse Rückschlüsse aus der bekannten Photolyse der Iodalkane gezogen werden. Da die durchschnittliche C-Br-Bindung mit 276 kJ mol^{-1} stärker als die durchschnittliche C-I-Bindung mit 238 kJ mol^{-1} ist (ATKINS, 1990), ist die nach der Abspaltung eines Bromatoms zwischen den Fragmenten zu verteilende Restenergie kleiner als bei entsprechenden Iodalkanen. Da aber bereits bei der Iodalkanphotolyse im Falle primärer Iodalkane ausschließlich Alkyl-Radikale und angeregte Iodatome entstehen, kann angenommen werden, daß bei der Photolyse primärer Bromalkane ebenfalls nur Alkyl-Radikale und Bromatome gebildet werden. Da weniger Restenergie vorhanden ist, ist ein geringerer Teil der entstehenden Bromatome angeregt als Iodatome im Fall der Iodalkanphotolyse. Bei der Photolyse sekundärer Bromalkane kann, ebenfalls in Analogie zur Iodalkanphotolyse, von der Bildung von Alkyl-Radikalen, Bromatomen und, in geringeren Mengen als bei den Iodalkanen, Bromwasserstoff (HBr) ausgegangen werden. Damit sich HBr in den durchgeführten Experimenten zur Untersuchung von Alkoxy-Radikalreaktionen nicht störend auswirken konnte, wurden stets sehr geringe Mengen an

Brombutan bzw. -pentan eingesetzt (einige 10^{13} bis maximal $2.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$). Unter Berücksichtigung der relativ geringen Absorptionsquerschnitte, die in Tabelle 2.2 zusammengefaßt sind, konnte sichergestellt werden, daß die gebildete Menge an HBr im Zuge der ablaufenden Oxidation ohne Bedeutung blieb.

Es soll an dieser Stelle hervorgehoben werden, daß weder bei primären noch bei sekundären Bromalkanen mit der photolytischen Bildung von Wasserstoffatomen zu rechnen ist. Diese würden eine erhebliche Störung des Oxidationsmechanismus darstellen und somit die in dieser Arbeit hergeleiteten kinetischen Daten verfälschen. In Analogie zur bekannten Iodalkaliphotolyse, kann die Bildung größerer Mengen an Wasserstoffatomen ausgeschlossen werden. Sollten trotzdem geringe Mengen an H-Atome entstehen, hätte dies keine Auswirkungen auf die Ergebnisse dieser Arbeit, da die überwältigende Menge des experimentell beobachteten NO_2 und OH nach wie vor aus der Oxidation des erwünschten Alkyl-Radikals stammt.

2.2.3 Bestimmung der Radikalstartkonzentration

Sowohl die in den Kapiteln III.3 bis III.5 dargestellten Untersuchungen einzelner Alkoxy-Radikalreaktionen als auch die in Kapitel III.7 erläuterte Messung von NOCON-Faktoren erfordern die Bestimmung der Konzentration der bei der jeweiligen Photolyse gebildeten Radikale. Bei diesen Radikalen handelt es sich um primäre bzw. sekundäre Alkoxy-Radikale, die aus entsprechenden Bromalkanen erzeugt werden bzw. um Cl-Atome, zu deren Erzeugung Cl_2 als Vorläufersubstanz verwendet wird. Unter der Annahme geringer Absorption (kleiner 20%) und bei Kenntnis der photophysikalischen Parameter, kann die Radikalstartkonzentration mit Hilfe der Gleichung (1) berechnet werden.

Bereits in Kapitel 2.2.1 wurde darauf hingewiesen, daß die tatsächlich in den Reaktor eingekoppelte Photolyseenergie wegen der unbestimmten Aufweitung und Abschwächung des Photolysestrahls beim Durchgang durch das Quarzfenster und den geteilten OH-White-Spiegel nicht genau bekannt ist bzw. nur abgeschätzt werden kann. Es war deshalb notwendig, die Photolyseenergie bei gegebener Wellenlänge im Reaktor als Funktion des zuvor durch die Quarzplatte ausgekoppelten Anteils zu messen. Dies erfolgte mit Hilfe des bereits erwähnten Energiemeßkopfes (Labmaster E, Fa. Coherent). Das Ergebnis dieser „Energiekalibration“ ist

in Abbildung 2.2 dargestellt. Auf der Abszisse ist die vor dem Reaktor ausgekoppelte Energie abgetragen, während auf der Ordinate die im Reaktor gemessene Energie zu finden ist.

$$[\text{Rad}]_0 = [\text{Vor}]_0 \cdot s \cdot F \cdot \frac{E_{\text{Reaktor}} \cdot I}{A \cdot h \cdot c} \quad \text{Glg (1)}$$

$[\text{Rad}]_0$ Anfängliche Konzentration der Radikale

$[\text{Vor}]_0$ Anfängliche Konzentration des Radikalvorläufers

s Absorptionsquerschnitt des Radikalvorläufers bei der Photolysewellenlänge

F Quantenausbeute

E_{Reaktor} In den Reaktor eingekoppelte Photolyseenergie

I Photolysewellenlänge

A Fläche des Photolyselaserstrahls

h Plancksche-Konstante

c Lichtgeschwindigkeit im Vakuum

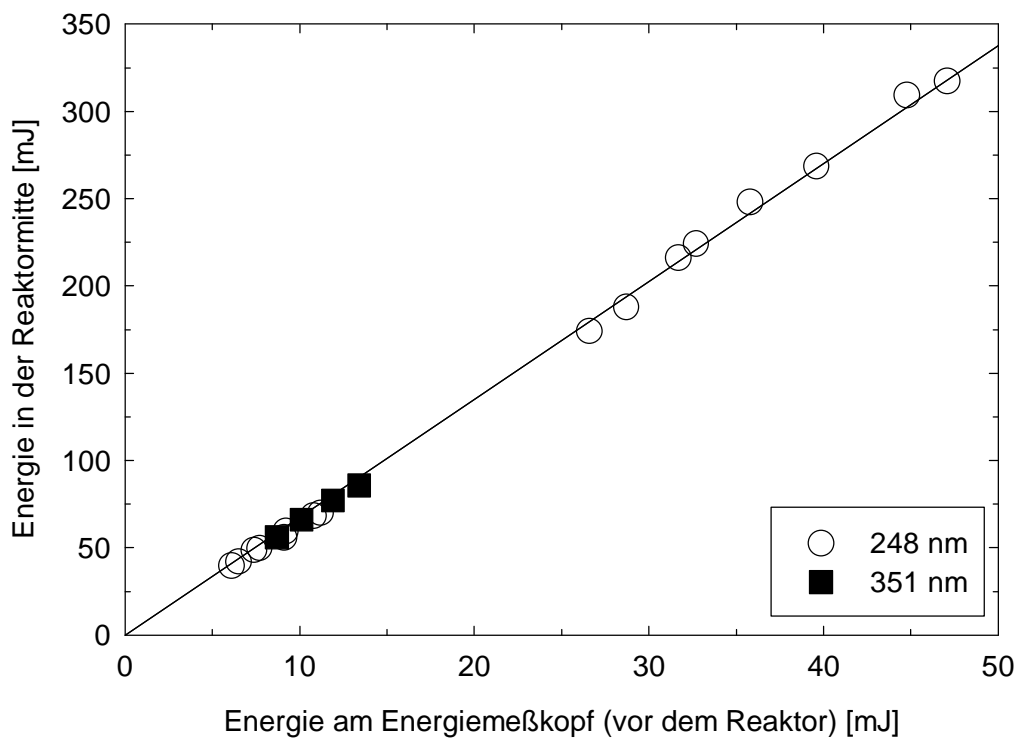


Abb. 2.2: Relation zwischen der vor dem Reaktor aus dem Excimer-Laserstrahl entnommenen und der tatsächlich in den Reaktor eingekoppelten Energie.

Man erkennt eine sehr gute lineare Abhängigkeit des ausgekoppelten Anteils von der tatsächlich zur Photolyse zur Verfügung stehenden Energie. Diese ist von der verwendeten Wellenlänge (248 oder 351 nm) unabhängig. Die in Abbildung 2.2 eingezeichnete Gerade wurde mittels linearer Regression gewonnen und gehorcht der Form $y = mx + b$ mit $m = 6.75$ und $b = 0.0$ mJ. Der Korrelationskoeffizient beträgt $r = 0.99888$. Anhand dieser Formel kann die bei jeder Messung aufgenommene relative Energie vor dem Reaktor in die tatsächliche Photolyseenergie umgerechnet werden. Die auf diese Weise gewonnene Photolyseenergie kann dann in Gleichung (1) eingesetzt und zur Berechnung der Startkonzentration an Alkyl-Radikalen verwendet werden. Die Energiekalibration liefert jedoch keine Aussagen über die radiale Energieverteilung innerhalb des Photolysestrahls, so daß Aussagen über die exakte Strahlgeometrie nicht gemacht werden können. Aufgrund der Unsicherheiten der in Gleichung (1) eingehenden Parameter sowie der radialen Energieverteilung des Photolysestrahls, muß für die Berechnung der anfänglichen Radikalkonzentration ein Fehler von ca. 40% akzeptiert werden.

2.3 Nachweis von OH-Radikalen mittels Laserlangwegabsorption

Das Spektrum von OH-Radikalen im Bereich um 308 nm zeigt mehrere Rotationsbanden, die sich durch ihre extreme Schmalbandigkeit auszeichnen ($\Delta\lambda \approx 1 \times 10^{-3}$ nm). Die Banden können dem $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi(0,0)$ -Übergang zugeordnet werden (DIEKE und CROSSWHITE, 1962). Im Zentrum dieser Banden liegen außerordentlich hohe Absorptionsquerschnitte vor ($\sigma \approx 10^{-16}$ cm²), so daß ein sehr empfindlicher OH-Nachweis auf der Basis von Absorptionsmessungen möglich wird. Eine dafür geeignete Lichtquelle muß jedoch zwei Bedingungen erfüllen. Erstens muß sie noch schmalbandiger als die Rotationslinien sein, um diese auflösen zu können, und zweitens muß sie durchstimmbar sein, damit ihre Wellenlänge exakt auf das Maximum einer Bande abgestimmt werden kann. Beide Bedingungen werden in besonderer Weise von einem Argon-Ionenlaser gepumpten Ring-Farbstofflaser (CR-699-21, Fa. Coherent), der mit einer internen SHG-Einheit (Second Harmonic Generation, Modell 7500, Fa. Coherent) zur Frequenzverdoppelung ausgerüstet ist, erfüllt.

2.3.1 Ring-Farbstofflaser

Verglichen mit herkömmlichen Farbstofflasern weist der in dieser Arbeit verwendete eine Reihe von Besonderheiten auf. Daher soll an dieser Stelle das Konzept des Ring-Farbstofflasers kurz erläutert werden.

Resonator und Farbstoffkreislauf

Auffälligster Unterschied zu normalen Farbstofflasern ist die Tatsache, daß der hier verwendete Laser statt eines linearen Resonators einen Ringresonator verwendet. Ringresonatoren weisen gegenüber linearen Resonatoren mehrere Nachteile, jedoch auch einen erheblichen Vorteil auf (EAGLESFIELD, 1967). Die für einen Ringresonator benötigten Umlenkspiegel stellen optische Elemente im Resonator dar, die prinzipiell dazu geeignet sind, Störungen aufgrund zusätzlicher optischer Flächen in das System einzubringen. Der Nachteil dieser unerwünschten Oberflächen wird aber dadurch ausgeglichen, daß ein Ringresonator die Verwendung einer umlaufenden Welle statt eines stehenden Lichtfeldes erlaubt. Dies bringt den Vorteil, daß das räumliche Lochbrennen („Spatial Holeburning“) vermieden werden kann. In diesem Zusammenhang versteht man unter dem räumlichen Lochbrennen eine überproportionale Verringerung des Verstärkungsfaktors im aktiven Medium an den Orten maximaler Laserlichtintensität. Dem gegenüber wird die Besetzungsinversion an den Knoten der dreidimensionalen, stehenden Lichtwelle im Resonator nicht verringert. Das Lochbrennen führt zu großen Einbußen bei der Ausgangsleistung des Lasers, da nicht die gesamte zur Verfügung stehende Verstärkung des aktiven Mediums für den Laserprozess herangezogen werden kann. Dem räumlichen Lochbrennen wird gewöhnlich durch einen stetigen Austausch des Farbstoffes begegnet. Jedoch setzt dies der Repetitionsrate des Farbstofflasers Grenzen. Will man den Laser dagegen kontinuierlich betreiben, wird das räumliche Lochbrennen bei der Verwendung linearer Resonatoren und damit stehender Lichtfelder zu einem erheblichen Problem. Der Resonator des verwendeten Ring-Farbstofflasers ist mittels dreier Konkav- und eines Planspiegels zweifach gefaltet. Die Spiegel sind für den verwendeten Wellenlängenbereich hochreflektierend, um unerwünschte Verluste im Resonator zu minimieren.

Der Strahl des als Pumplaser dienenden Argon-Ionenlasers (s. Kapitel 2.3.3) wird über einen Spiegel auf den Farbstoffstrahl, den sogenannten Jet, fokussiert. Den Jet erzeugt eine speziell geformte Düse, aus der die Farbstofflösung unter hohem Druck austritt. Nachdem der

Farbstoffstrahl eine kleine Strecke durch die Luft zurückgelegt hat, wird er wieder aufgenommen und zur Farbstoffpumpe zurückgeleitet. Die Düse gibt dem Jet ein rechteckiges Profil und führt ihn im Brewsterwinkel relativ zum Strahl des Pumplaser. In den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten diente Sulforhodamin B (Kiton Red) gelöst in Ethylenglykol als Farbstoff. Damit läßt sich Laserstrahlung in einem Wellenlängenbereich von ca. 600 - 650 nm erzeugen. Nach erfolgter Frequenzverdoppelung stehen, je nach Schnittwinkel des verwendeten LiIO_4 -Kristalls, Wellenlängen im Bereich von 305 bis 320 nm zur Verfügung. Die Farbstofflösung wird durch einen Kryostaten (C75, Fa. Haake) auf 283 K gekühlt, damit sich im Jet keine Blasen bilden können. Außerdem wird sie durch eine Umwälzpumpe (5920 Dye Circulator, Fa. Coherent) ständig im Kreislauf geführt, so daß ein Austausch im Bereich des Jets gewährleistet ist.

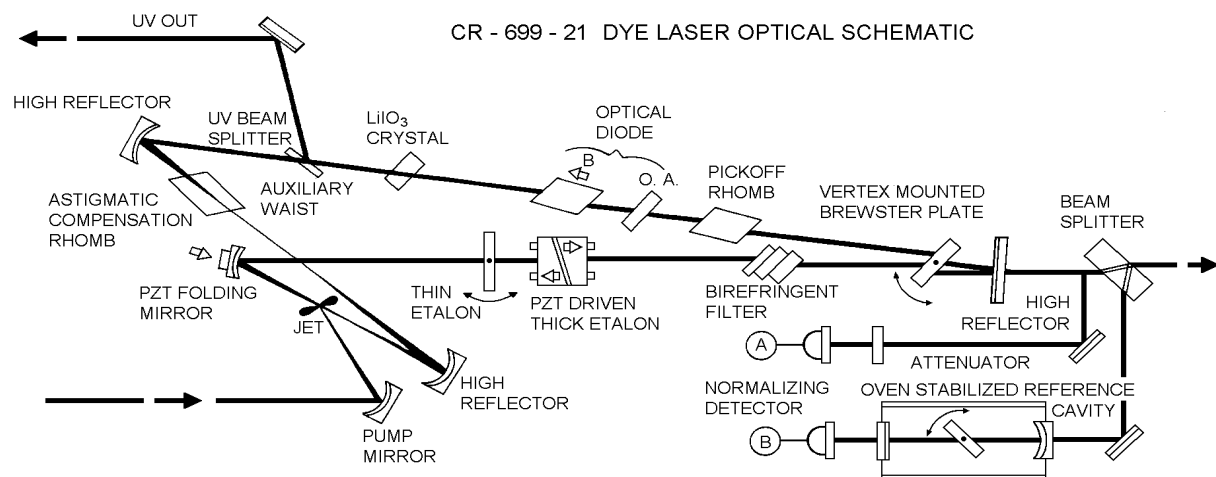


Abb. 2.3: Schematische Darstellung des Resonators des verwendeten Ring-Farbstofflasers. Quelle: COHERENT, 1989.

Eine schematische Darstellung des Ring-Farbstofflasers findet sich in Abbildung 2.3. Neben den bereits erwähnten Besonderheiten verdeutlicht die Abbildung, daß weitere optische Komponenten im Resonator enthalten sind. Diese dienen dazu, die extreme Schmalbandigkeit des Lasers zu gewährleisten. Gleichzeitig haben sie den Nachteil, daß sie zusätzliche optische Flächen darstellen. Daher bedarf der Ring-Farbstofflaser einer äußerst exakten Justage der verschiedenen optischen Komponenten. Sind alle Komponenten des Ring-Farbstofflasers optimal justiert, liefert das System eine Dauerstrichleistung von mehr als 5 mW. Die Amplituden-

schwankungen im Millisekundenbereich sind dabei, laut Herstellerangaben, kleiner als 2%. Außerdem ist der Laser sehr anfällig gegenüber Verschmutzungen und Dejustage aufgrund thermischer Ausdehnung. Aus diesem Grund sind alle Komponenten auf einem Trägerbalken aus Invar-Stahl montiert. Um den Laser staubfrei zu halten, befindet sich oberhalb des Systems ein Laminar-Flow-Modul (Fell 2002, Fa. Fröbel).

Die Funktion der übrigen Komponenten soll an dieser Stelle ebenfalls kurz beschrieben werden.

Frequenzselektive Elemente

Da die zum Nachweis genutzte OH-Rotationslinie bei Zimmertemperatur und 1000 mbar eine Halbwertsbreite von nur 8 GHz, entsprechend 2.5×10^3 nm, besitzt (HOFFMANN, 1991), darf lediglich eine einzige Resonatormode des Ring-Farbstofflasers anschwingen. Eine solche Mode hat nach Herstellerangaben eine spektrale Breite von kleiner 500 kHz (COHERENT, 1989) und vermag daher die verwendete Rotationslinie aufzulösen. Um dies zu erzielen, befinden sich im Ringresonator zwei Etalons sowie ein doppelbrechendes Filter. Durch die Überlagerung der Transmissionskurven dieser drei Elemente wird eine der anschwingenden Resonatormoden selektiert. Außerdem befindet sich im Resonator eine drehbar gelagerte Planplatte („Brewsterplatte“), mit deren Hilfe sich die Länge des Resonators variieren läßt. Auf diese Weise kann die anschwingende Mode im sichtbaren Bereich um ± 15 GHz, im UV also um ± 30 GHz, um eine Mittenfrequenz verschoben werden. Bei 308 nm entspricht dies einem λ -stimmbaren Bereich von 2.0×10^2 nm.

Optische Diode

Prinzipiell ist es möglich, daß das Licht im Resonator in beiden Richtungen, also sowohl im als auch gegen den Uhrzeigersinn, umläuft. Dies ist unerwünscht und wird mittels einer optischen Diode unterbunden. Die Diode besteht aus einem optisch aktiven Kristall, der die Ebene des im Resonator umlaufenden linear polarisierten Lichts in Abhängigkeit der Einfallrichtung φ dreht. Zweites Element der optischen Diode ist eine Quarzplatte, die unter Ausnutzung des Faraday-Effektes, die Ebene des linear polarisierten Lichts in Abhängigkeit eines äußeren M -agnetfeldes verdreht. Es wird die Umlaufrichtung im Resonator bevorzugt, bei der sich diese

beiden Effekte gegenseitig kompensieren. Dabei reicht eine Abschwächung der nicht bevorzugten Umlaufrichtung um wenige Prozent aus, um diese vollständig zu unterdrücken (COHERENT, 1989).

SHG-Einheit und UV-Strahlteiler

Zur Verdoppelung der Frequenz des umlaufenden Lichts ist im aufgeweiteten Strahlarm des Resonators eine SHG (Second Harmonic Generation)-Einheit installiert. Dabei handelt es sich um einen speziell geschliffenen LiIO₃-Einkristall. Dieser ist im Brewsterwinkel relativ zum umlaufenden Strahl angeordnet. Da er hygroskopisch ist, wird er während des Laserbetriebs ständig von getrocknetem Stickstoff umspült. Um Beschädigungen des Verdopplerkristalls durch die hohe Photonendichte im Resonator weitestgehend zu vermeiden, ist die SHG-Einheit im aufgeweiteten Strahlarm des Resonators lokalisiert. Der erzeugte UV-Strahl verläuft parallel zum sichtbaren Laserstrahl und wird mit Hilfe eines dichroitisch beschichteten Spiegels aus dem Resonator ausgekoppelt.

Frequenzstabilität

Aufgrund der Anfälligkeit des Lasers gegenüber Dejustage ist eine aktive Stabilisierung der gewählten Frequenz notwendig. Diese Stabilisierung geschieht mittels eines Fabry-Perot-Interferometers, der sogenannten Referenz-Cavity. Sie ist seitlich an den Laser angebaut. In diese wird ein Teilstrahl des sichtbaren Lichts eingekoppelt. Eventuell auftretenden Verschiebungen der gewählten Frequenz wird durch sofortiges Nachregeln der beiden Etalons und der Brewsterplatte begegnet. Zu diesem Zweck ist der Laser mit einer entsprechenden Steuerungselektronik ausgerüstet.

2.3.2 Bestimmung der absoluten Laserwellenlänge

Soll die Absorptionsmessung zum quantitativen Nachweis von OH-Radikalen benutzt werden, ist, entsprechend dem Lambert-Beerschen-Gesetz, die Kenntnis des absoluten Absorptionsquerschnittes zwingend notwendig. Zwar sind die Absorptionsquerschnitte in den Maxima der verschiedenen Rotationsbanden mit großer Genauigkeit bekannt (DIEKE und CROSSWHITE,

1962), doch muß sichergestellt sein, daß die gewünschte Bande auch wirklich mit dem Ring-Farbstofflaser angesteuert wurde. Da der modensprungfreie durchstimmbare Bereich des Lasers im UV 60 GHz (2.0×10^2 nm) beträgt, die verwendete OH-Rotationslinie jedoch schmaler als 2.5×10^3 nm ist, bedarf es der Bestimmung der absoluten Laserwellenlänge um den Betrag 1×10^{-3} nm genau.

Der in dieser Arbeit verwendete Aufbau zur Bestimmung der absoluten Laserwellenlänge wurde von XIA et al., 1981, entwickelt. Er basiert auf dem Prinzip eines doppelten Michelson-Interferometers und ist in Abbildung 2.4 wiedergegeben. Ein Teilstrahl des Ring-Farbstofflasers sowie der Strahl eines Helium-Neon-(He-Ne)-Lasers (P1-610, Fa. Polytech), die senkrecht zueinander polarisiert sind, werden über mehrere Umlenkspiegel geführt und mit dem Strahlteiler S1 ineinander gelegt. Die beiden Tripelprismen T1 und T2 und zwei Planplatten werfen die Strahlen zurück, wobei die Strahlteiler S2 und S3 jeweils ein interferenzfähiges Farbstofflaser- und He-Ne-Laserstrahlenpaar entnehmen und auf die Photodioden D1 und D2 lenken. Geeignete Polarisationsfilter vor den Photodioden sorgen dafür, daß D1 ausschließlich Licht des Ring-Farbstofflasers detektieren kann, während D2 ausschließlich den Strahl des He-Ne-Lasers erfasst. Wird das Prisma T2 bewegt, registrieren die beiden Photodioden entsprechende Interferenzmaxima für jeden Laser.

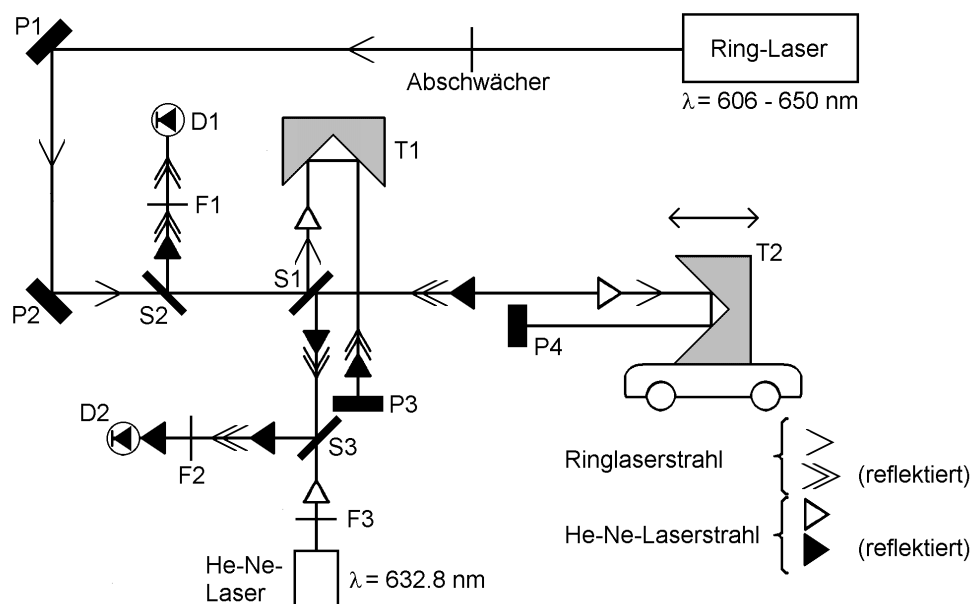


Abb. 2.4: Schematische Darstellung des Wavemeters zur Bestimmung der absoluten Wellenlänge des Ring-Farbstofflasers. Quelle: HOFFMANN, 1991.

Die elektrischen Signale beider Photodioden werden anschließend verstärkt und auf einen 10 MHz-Zähler (ICM 7226A, Fa. Intersil) gegeben, der für jeden Laser die auftretenden Interferenzmaxima ermittelt. Der Zähler gibt die Anzahl der Interferenzmaxima des zu analysierenden Lasers aus, wenn er für den Laser, der als Frequenznormal dient, gerade 10^6 Maxima gezählt hat. Bei Kenntnis der exakten Wellenlänge des He-Ne-Lasers ($\nu = 473.94$ THz, LOADER, 1970) und unter Einbeziehung des aktuellen Brechungsindex der Luft kann damit die Wellenlänge des Ring-Farbstofflasers auf ca. 6×10^3 nm genau berechnet werden. Aufgrund der Schmalbandigkeit des Lasers und der zum Nachweis verwendeten OH-Rotationslinie reicht diese Genauigkeit jedoch nicht aus. Die letzte Feinabstimmung des Ring-Farbstofflasers muß daher stets mit einer Bunsenbrennerflamme erfolgen. Diese dient als stationäre OH-Radikalquelle und wird unmittelbar vor der Referenzphotodiode (s. Abbildung 2.1) in den UV-Strahlengang des Lasers gebracht. Die bereits angesprochene Steuerelektronik des Lasers erlaubt ein automatisches und kontinuierliches Abfahren der Wellenlänge, indem die Brewsterplatte im Resonator verkippt wird. Dadurch kann die Laserwellenlänge entlang der dopplerverbreiterten ($T_{\text{Doppler}} \approx 2200$ K) OH-Rotationslinie variiert und manuell auf deren Maximum eingestellt werden. Dazu wird der abgestimmte Bereich auf einem Oszilloskop dargestellt. Diese Feinabstimmung ermöglicht die Bestimmung der Laserwellenlänge um den Betrag 1×10^3 nm und ist somit hinreichend genau, das Maximum der verwendeten OH-Rotationslinie exakt aufzufinden.

2.3.3 Argon-Ionenlaser

Als Pumplichtquelle für den Ring-Farbstofflaser stand ein kontinuierlich arbeitender Argon-Ionenlaser (J-400-15A, Fa. Coherent) zur Verfügung. Bei einer elektrischen Leistungsaufnahme von 72 kW und einem Kathodenstrom von etwa 35 A, beträgt die Ausgangsleistung 6 W, obwohl sie bei einem Kathodenstrom von 50 A bis auf 12 W hätte gesteigert werden können. Dies begünstigt jedoch nur die vorzeitige Zerstörung des Farbstoffes. Die nicht zur Erzeugung der Laserstrahlung dienende elektrische Energie wird in Wärme überführt und muß durch eine aktive Wasserkühlung (30 l h^{-1}) abgeführt werden, um Beschädigungen der Laseröhre zu vermeiden. Dazu sind Wärmetauscher (Laser Pure, Fa. Coherent) zwischen den universitätseigenen Kühlwasserkreislauf und den Laser geschaltet. Der Laser arbeitet im Single-Line-Betrieb auf einer seiner Hauptlinien bei 514 nm. Die Amplitudenstabilität beträgt nach

Herstellerangaben (COHERENT, 1991) $\pm 3\%$, die Halbwertsbreite etwa 3 GHz und die Strahldivergenz 0.4 mrad.

2.3.4 Optischer Aufbau

Der Nachweis von OH-Radikalen erfolgte im Maximum der Q(4)-Linie des $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi(0,0)$ -Überganges bei einer Wellenlänge von 308.417 nm. Der Absorptionsquerschnitt bei dieser Wellenlänge beträgt $(2.8 \pm 0.7) \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ (MÖRS, 1995). Um die Nachweisgrenze der Absorptionsmessung zu erhöhen, wird der Ring-Farbstofflaserstrahl in eine Spiegelanordnung nach White (WHITE, 1942), die sich in der langen Achse des Strömungsreaktors befindet, eingekoppelt. Die White-Zelle besteht aus zwei Spektrosilplankonkavspiegeln, die sich im doppelten Abstand ihrer Brennweite ($f = 600 \text{ mm}$) gegenüberstehen, wobei der hintere der beiden Spiegel senkrecht geteilt ist. Die dichroitische Beschichtung der White-Spiegel ist für Strahlung von 308 nm hochreflektierend. Das Transmissionsverhalten der Beschichtung ist in Abbildung 2.5 dargestellt.

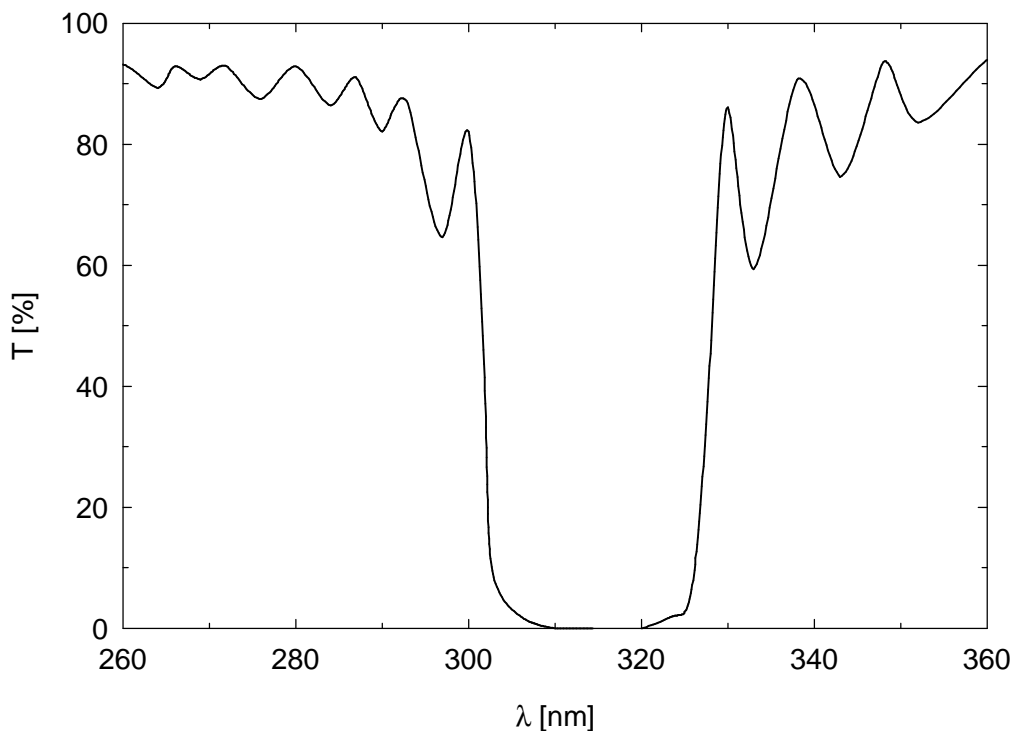


Abb. 2.5: Transmissionsverhalten der White-Spiegelbeschichtung (10118K3) laut Hersteller (Fa. Laserp-tik) für den OH-Nachweis.

Mit Hilfe der White-Zelle wird der OH-Nachweislaserstrahl bis zu 40 mal durch den Reaktor geführt. Dies ergibt eine optische Weglänge von 4800 cm, die bei einer minimal detektierbaren Absorption von ca. 0.2% einer Nachweisgrenze für OH-Radikale von ca. $2 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ entspricht.

Vor dem Reaktor wird mittels einer Quarzplatte ein geringer Teil des Laserstrahls auf eine Photodiode (S-1337-33, Fa. Hamamatsu) geworfen (Referenzphotodiode in Abbildung 2.1). Nachdem der Strahl den Reaktor verlassen hat, erfolgt die Trennung von OH-Nachweis- und Photolyselaserstrahl durch einen Spiegel, der ebenfalls für die Wellenlänge von 308 nm hochreflektierend beschichtet ist. Dieser Spiegel lenkt den OH-Nachweislaser auf eine zweite Photodiode gleichen Typs wie die Referenzphotodiode (Signalphotodiode in Abbildung 2.1), während der Excimer-Laserstrahl den Spiegel ungehindert passiert. Um letzte Reste des Excimer-Laserstrahls zu entfernen, befindet sich unmittelbar vor der Signalphotodiode ein Interferenzfilter. Unerwünschte Streulichteinflüsse werden außerdem durch Blenden, die auf die Gehäuse beider Photodioden aufgesetzt sind, weitestgehend unterdrückt.

2.4 Nachweis von NO_2 mittels kontinuierlicher LiF

Im Wellenlängenbereich zwischen 250 und 700 nm ist das Absorptionsspektrum von NO_2 sehr kompliziert, ohne daß eine Rotations- oder Vibrationsstruktur erkennbar ist. Sowohl unterhalb von 250 nm als auch oberhalb von 700 nm schließen sich weitere Banden an (SCHNEIDER et al., 1987). Wird NO_2 durch Licht mit Wellenlängen größer 308 nm angeregt, kommt es zur Fluoreszenz, wobei im Fall von 488 nm als Anregungswellenlänge drei verschiedene kollisionsfreie Fluoreszenzlebensdauern (3, 28 und 75 μs) beobachtet worden sind (PAECH et al., 1975). Dieser Umstand wird darauf zurückgeführt, daß aus dem elektronischen Grundzustand, X^2A_1 , zunächst der A^2B_1 -Zustand angeregt wird. Dieser kann sehr schnell in den A^2B_2 -Zustand übergehen. In Abhängigkeit seiner Wechselwirkung mit dem Grundzustand kann der A^2B_2 -Zustand zwei verschiedene Lebensdauern, 28 und 75 μs , aufweisen. Die sehr kurze beobachtete Lebensdauer von 3 μs geht in erster Linie auf die Geschwindigkeit der internen Konversion (internal conversion) des 2B_1 - in den 2B_2 -Zustand zurück (OKABE, 1978).

Da die Intensität der emittierten Fluoreszenzstrahlung der Anzahl an fluoreszierenden Molekülen proportional ist, kann ein quantitativer Nachweis geführt werden. Voraussetzung für eine absolute Konzentrationsbestimmung auf der Basis einer Fluoreszenzmessung ist jedoch die genaue Kenntnis, welcher registrierten Fluoreszenzintensität welche Konzentration fluoreszierender Moleküle zugrunde liegt.

2.4.1 Argon-Ionenlaser

Zur Anregung der NO_2 -Fluoreszenz diente der unmodifizierte Strahl eines Argon-Ionenlasers. Bei diesem handelt es sich um ein baugleiches Modell (J-400-15A, Fa. Coherent), wie der unter 2.3.3 beschriebene Pumplaser. Er wird bei einer Wellenlänge von 488 nm auf einer weiteren Hauptlinie betrieben, wobei der Kathodenstrom 50 A beträgt. Damit liefert er eine Ausgangsleistung im Dauerstrichbetrieb von 10 W. Alle anderen Kenngrößen des Lasers sind mit denen des Pumplasers identisch und sollen an dieser Stelle nicht wiederholt werden.

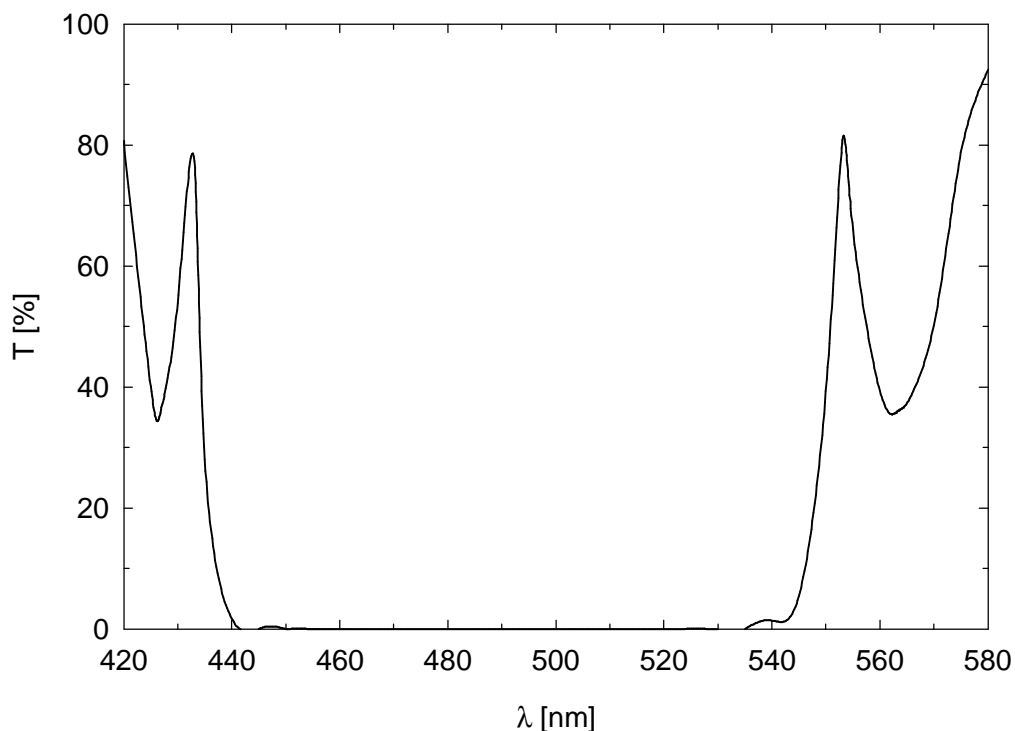


Abb. 2.6: Transmissionsverhalten der White-Spiegelbeschichtung laut Hersteller (Fa. Laseroptik) für den NO_2 -Nachweis.

2.4.2 Optischer Aufbau

Der NO₂-Anregungslaserstrahl wird durch zwei hochreflektierende Spiegel in die kurze Achse des Reaktors eingekoppelt. Eine White-Zelle aus BK7-Plankonkavlinsen ($f = 200$ mm) dient zur Vergrößerung des Anregungsvolumens. Dieses ist der Fluoreszenzintensität direkt proportional, so daß auf diese Weise die Nachweisgrenze des NO₂-Detektionssystems entschieden verbessert wird. Die Beschichtung der White-Spiegel ist für den Wellenlängenbereich um 488 nm hochreflektierend. Ihr Transmissionsverhalten ist in Abbildung 2.6 veranschaulicht. Der Anregungslaserstrahl durchläuft die White-Zelle ca. 80 mal, bevor er aus dem Reaktor austritt und von einem Beamblocker aufgenommen wird. Damit erreicht das hier beschriebene Detektionssystem eine Nachweisgrenze von ca. $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$.

Senkrecht zur Anregung wird das NO₂-Fluoreszenzlicht von einem PMT (R-1333, Fa. Hamamatsu) erfaßt. Dieser wird mit einer Röhrenspannung von ca. 1100 V betrieben und läßt sich über den in Kapitel 2.5 näher beschriebenen Timer (Zeitgeber) mit einer Frequenz von 62.5 kHz kurzzeitig einschalten, so daß seine Empfindlichkeit während des Excimer-Laserpulses stark herabgesetzt ist und eine Übersättigung vermieden werden kann. Da das Fluoreszenzlicht gleichermaßen in alle Raumrichtungen abgegeben wird, befindet sich dem PMT gegenüber ein Hohlspiegel ($f = 100$ mm), der das in den unter der Reaktorebene gelegenen Halbraum emittierte Fluoreszenzlicht auf den PMT fokussiert und somit der Messung zugänglich macht. Vor der Eintrittsöffnung des PMT befinden sich außerdem mehrere Blenden, eine Linse sowie zwei Kantenfilter (OG-495 und OG-515, Fa. Schott), die auftreffendes Streulicht des Photolysepulses und des Anregungslasers abtrennen.

2.5 Meßwerterfassung und Steuerung der Messungen

Die von den beiden Photodioden aufgenommenen Absorptionssignale werden zunächst einzeln verstärkt und schließlich einem Differenzverstärker (OPA-620, Fa. Burr-Brown) zugeführt. Das so generierte Absorptionssignal gelangt in ein digitales 4-Kanal-Speicheroszilloskop (DSO 9414, Fa. LeCroy), wo es sowohl auf dem Schirm angezeigt als auch gespeichert wird. Das Oszilloskop ist in der Lage, innerhalb einer Meßreihe über alle Einzelerperimente zu mitteln. Das gemittelte OH-Absorptionssignal wird nach Abschluß einer Meßreihe, d.h. ty

pischwerweise 100 Einzelexperimenten, über eine GPIB-Schnittstelle an einen IBM-kompatiblen PC (Intel Pentium PI, 150 MHz) übertragen. Außerdem erfaßt der PC mittels einer AD/DA-Wandlerkarte ständig die Referenzintensität.

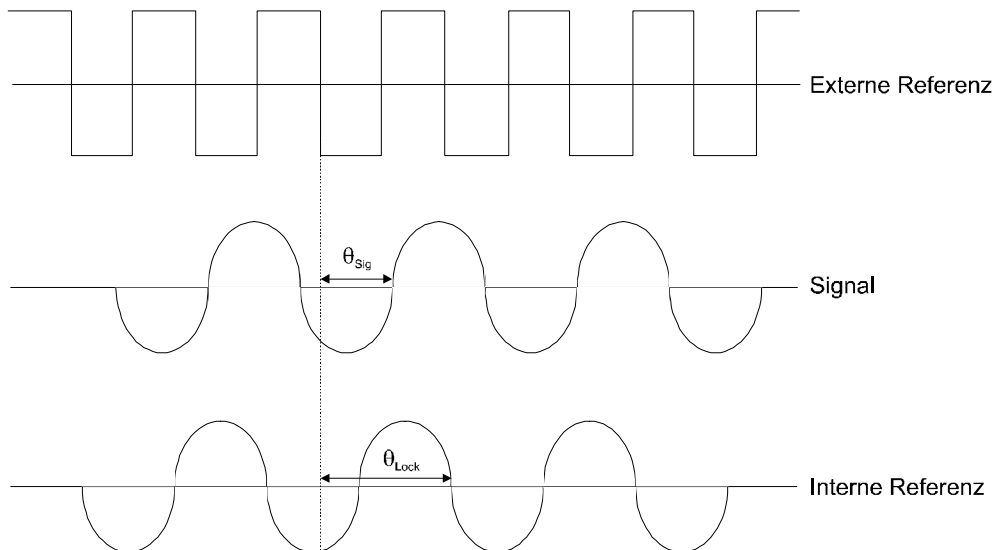


Abb. 2.7: Zusammenhang zwischen zu detektierendem Signal, externer und interner Referenz des Lock-In-Verstärkers. Quelle: STANFORD RESEARCH SYSTEMS, 1993.

Das vom PMT ausgehende Fluoreszenzsignal wird an einen Lock-In-Verstärker (SR830 DSP, Fa. Stanford Research Systems) geleitet. Lock-In-Verstärker sind in der Lage, Wechselspannungen (AC-Signale) in der Größenordnung einiger Nanovolt, die in einem vielfach größeren Rauschen verborgen sein können, zu detektieren. Dies erreichen sie, indem sie nicht nur Frequenz und Amplitude des AC-Signals ermitteln, sondern auch die relative Phasenlage des AC-Signals zu einer Referenzwechselspannung. Kernstück eines jeden Lock-In-Verstärkers ist also mindestens ein phasensensitiver Detektor (PSD). Im Zuge des hier beschriebenen NO_2 -Nachweissystems wird die Referenzspannung als externes TTL-Signal mit einer Frequenz von 62.5 kHz von einem Timer im das Experiment kontrollierenden PC geliefert. Da auch der PMT mit derselben Frequenz „gated“ wird, entspricht das von ihm kommende Signal der Antwort des Experimentes, die der Lock-In-Verstärker registrieren kann.

Abbildung 2.7 soll den Zusammenhang der verschiedenen Wechselspannungen verdeutlichen. Die obere Kurve repräsentiert die Referenzspannung, die als TTL-Signal mit einer Frequenz ω_R vorliegen soll. Das mittlere Signal sei die zu messende Spannung. Sie ist gegeben

durch $V_{Sig} \cdot \sin(\mathbf{w}_R \cdot t + \mathbf{q}_{Sig})$. Dabei ist V_{Sig} die Amplitude und \mathbf{q}_{Sig} die Phasenverschiebung relativ zur Referenzspannung. Der Lock-In-Verstärker erzeugt desweiteren eine interne Referenzspannung, die beispielsweise wie die untere Kurve in Abbildung 2.7 aussehen kann. Diese Lock-In-interne Referenzspannung ist durch $V_{Lock} \cdot \sin(\mathbf{w}_{Lock} \cdot t + \mathbf{q}_{Lock})$ gegeben. Der PSD verstärkt nun zunächst das ankommende Signal und multipliziert es mit der Lock-In-internen Referenz. Das Ergebnis dieser Operation ist das Produkt zweier Sinus-Funktionen und kann folgendermaßen dargestellt werden:

$$V_{PSD} = \frac{1}{2} \cdot V_{Sig} \cdot V_{Lock} \cdot \cos([\mathbf{w}_R - \mathbf{w}_{Lock}] \cdot t + \mathbf{q}_{Sig} - \mathbf{q}_{Lock}) \\ - \frac{1}{2} \cdot V_{Sig} \cdot V_{Lock} \cdot \cos([\mathbf{w}_R + \mathbf{w}_{Lock}] \cdot t + \mathbf{q}_{Sig} + \mathbf{q}_{Lock})$$

Man erkennt, daß sich das PSD-Signal aus zwei AC-Signalen zusammensetzt. Eines bei der Differenz- ($\mathbf{w}_R - \mathbf{w}_{Lock}$) und eines bei der Summenfrequenz ($\mathbf{w}_R + \mathbf{w}_{Lock}$). Wird das PSD-Signal durch einen Tiefpassfilter geleitet, werden alle AC-Anteile herausgefiltert und in aller Regel bleibt vom PSD-Signal nichts übrig. Eine Ausnahme tritt dann ein, wenn \mathbf{w}_R und \mathbf{w}_{Lock} identisch sind, wie in den durchgeführten Experimenten. In diesem Fall stellt die Differenzspannungskomponente eine Gleichspannung (DC) dar und das gefilterte PSD-Signal ist:

$$V_{PSD} = \frac{1}{2} \cdot V_{Sig} \cdot V_{Lock} \cdot \cos \mathbf{q}$$

mit $\mathbf{q} = \mathbf{q}_{Sig} - \mathbf{q}_{Lock}$

Um die Abhängigkeit des Lock-In-Verstärkeroutputs (V_{PSD}) von der Phasenverschiebung zwischen Signal und Referenz zu eliminieren, wird V_{PSD} erneut als Eingangssignal für einen zweiten PSD verwendet. Dieser multipliziert V_{PSD} mit der um 90° verschobenen Lock-In-internen Referenzfrequenz. Das Resultat ist $V_{PSD2} = V_{Sig} \cdot \sin \mathbf{q}$. Somit gibt es nun zwei Ausgangssignale, von denen eines proportional $\cos \mathbf{q}$, das andere proportional $\sin \mathbf{q}$ ist:

$$X = V_{Sig} \cdot \cos \mathbf{q}$$

$$Y = V_{Sig} \cdot \sin \mathbf{q}$$

Tab. 2.3: Spezifikationen des SR800-Lock-In-Verstärkers, aus: STANFORD RESEARCH SYSTEMS, 1993.

Full-Scale-Sensitivität	2 nV bis 1V
Eingangsimpedanz	Spannung: 10 M Ω + 25 pF, AC oder DC gekoppelt Strom: 1k Ω
Verstärkergenauigkeit	$\pm 1\%$ von 20 bis 30 °C
Eingangsrauschen	typischerweise 6 nV/(Hz) ^{1/2} bei 1 kHz
Signalfilter	60 (50) Hz und 120 (100) Hz (Q = 4)
Frequenzbandbreite	1 mHz bis 102 kHz
Referenz-Input	TTL (Anstieg oder Abfall) oder Sinus
Phasenauflösung	0.01°
Absoluter Phasenfehler	< 1°
Relativer Phasenfehler	< 0.01°
Orthogonalität	90° \pm 0.001°
Phasendrift	< 0.01°/°C unter 10 kHz < 0.1°/°C bis 100 kHz

X und Y repräsentieren das Lock-In-Ausgangssignal als Vektor relativ zur Lock-In-internen Referenzspannung. Der Betrag dieses Vektors läßt sich über $R = \sqrt{(X^2 + Y^2)}$ berechnen. R ist ein Maß für die Amplitude des Lock-In-Ausgangssignals. Es ist nicht mehr von der Phasendifferenz zwischen Eingangs- und Referenzsignal abhängig. Die wichtigsten Spezifikationen des verwendeten Lock-In-Verstärkers sind in Tabelle 2.3 aufgeführt.

Nach Abschluß einer Meßreihe überträgt das Oszilloskop alle drei aufgenommenen Signale, d.h. das OH-Absorptionsprofil sowie die beiden Kanäle des NO-Fluoreszenzsignals, über die GPIB-Schnittstelle an den PC. Aus den beiden Kanälen der Fluoreszenzmessung (X und Y) errechnet der PC dann das resultierende NO₂-Fluoreszenzprofil. Für die zeitliche Koordination während der gesamten Messung sorgt ein Timer, der über den ISA-Bus mit dem PC in Verbin

dung steht. Der Timer generiert sowohl die externe Referenzspannung für PMT und Lock-In-Verstärker als auch das Triggersignal, das den Excimer-Laser auslöst. Es stehen Repetitionsraten von 1 bis 10 Hz zur Verfügung. Die hier vorgestellten Experimente wurden typischerweise mit einem Takt von 1 Hz durchgeführt. Die genaue Abfolge der Pulse des Timers ist in Abbildung 2.8 aufgeführt.

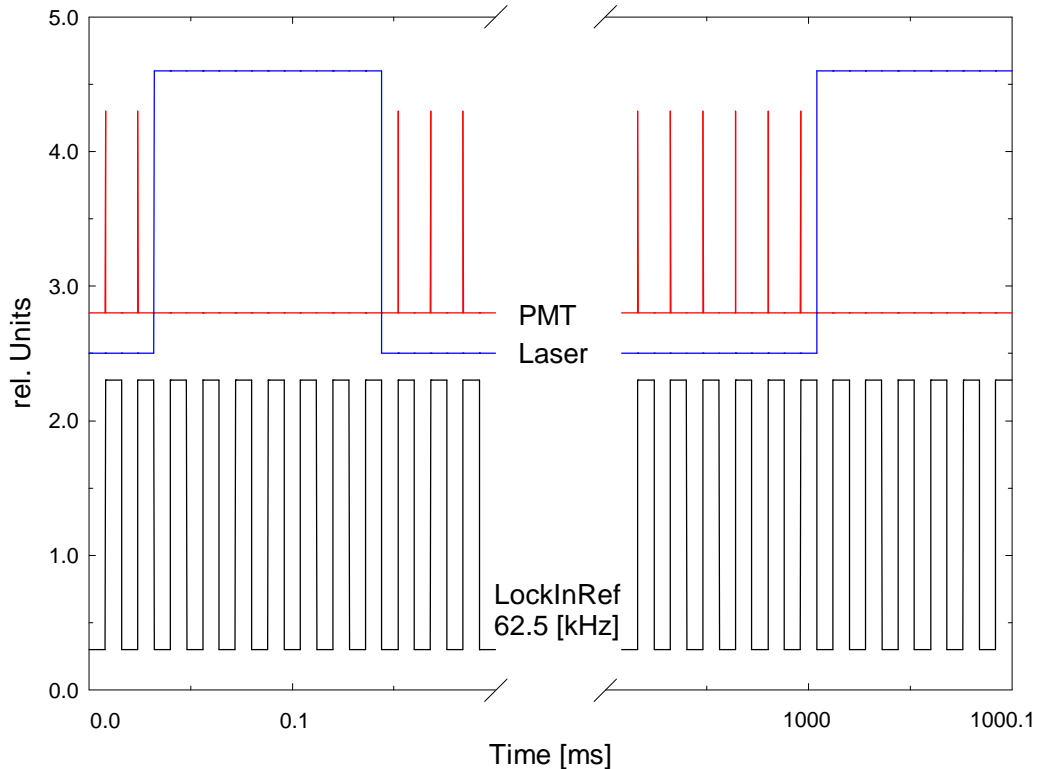


Abb. 2.8: Darstellung der Pulssequenz der Timer-Karte des PCs. Gezeigt ist ein Experiment mit 1 Hz Repetitionsrate.

Über eine ebenfalls an den ISA-Bus angeschlossene AD/DA-Wandlerkarte (PC20, Fa. BMC) werden außerdem aktuelle Werte für den Druck im Reaktor, die Flüsse der einzelnen Komponenten der Reaktionsmischung und die relative Energie des Excimer-Lasers während der gesamten Meßreihe an den PC weitergegeben, der diese Daten zur weiteren Bearbeitung speichert. Dabei ist zwischen PC und den individuellen Gasflußreglern ein Steuergerät (647b, Fa. MKS) geschaltet. Auf diese Weise können sowohl der Gesamtdruck im Reaktor als auch die Flüsse einzelner Komponenten der Reaktionsmischung vorgewählt werden. Eine schemat

sche Darstellung des Systems zur Steuerung der Messung und Datenerfassung ist in Abbildung 2.9 gegeben.

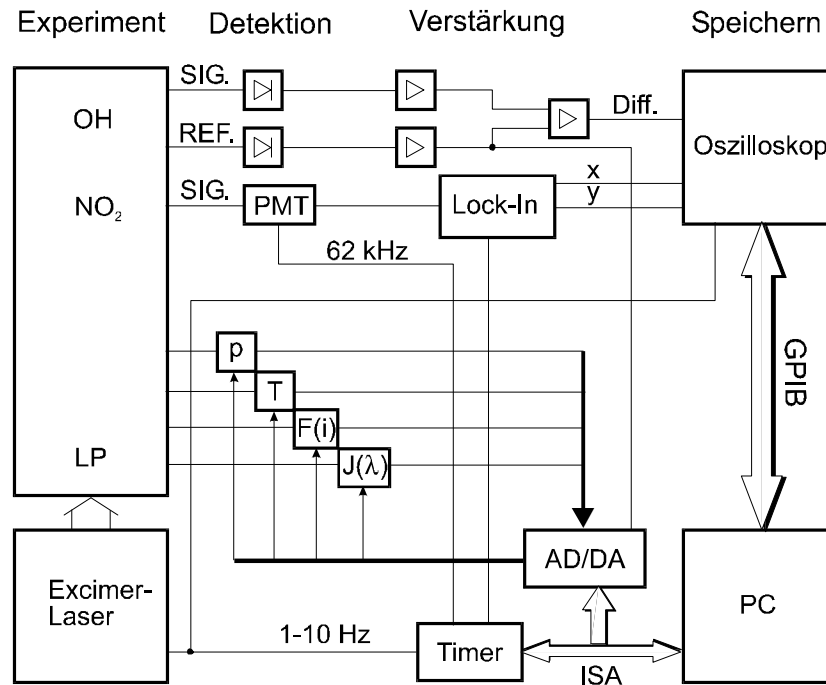


Abb. 2.9: Blockschaltbild der elektronischen Datenerfassung und Systemsteuerung.

Der gesamte Ablauf des Experimentes wird mittels geeigneter Programme (HOFFMANN, 1994 - 99) vom PC aus gesteuert und kontrolliert. Die an den PC gelieferten Daten werden nach Abschluß einer Meßreihe auf dem Bildschirm dargestellt und in entsprechender Form auf der Festplatte des Rechners in zwei Dateien abgelegt. Dabei enthält die erste Datei die gemessenen OH-Absorptions- und NO₂-Fluoreszenzprofile, während in der zweiten Datei alle übrigen Parameter der Messung festgehalten werden. Wahlweise kann auch die Ausgabe eines Meßprotokolls in gedruckter Form erfolgen.

2.6 Erhaltene Signale

Im Anschluß an die eigentliche Messung erfolgt die Umrechnung der gewonnenen Rohdaten in verwertbare Konzentrations-Zeit-Profile. Dies geschieht mit Hilfe entsprechender Programme

unter erneuter Zuhilfenahme des PCs (HOFFMANN, 1999). Das typische Aussehen der über 100 Einzelexperimente gemittelten Profile einer Oxidationsmessung ist in Abbildung 2.10 zu sehen. Man erkennt die für die beiden Profile charakteristischen Größen bzw. Regionen.

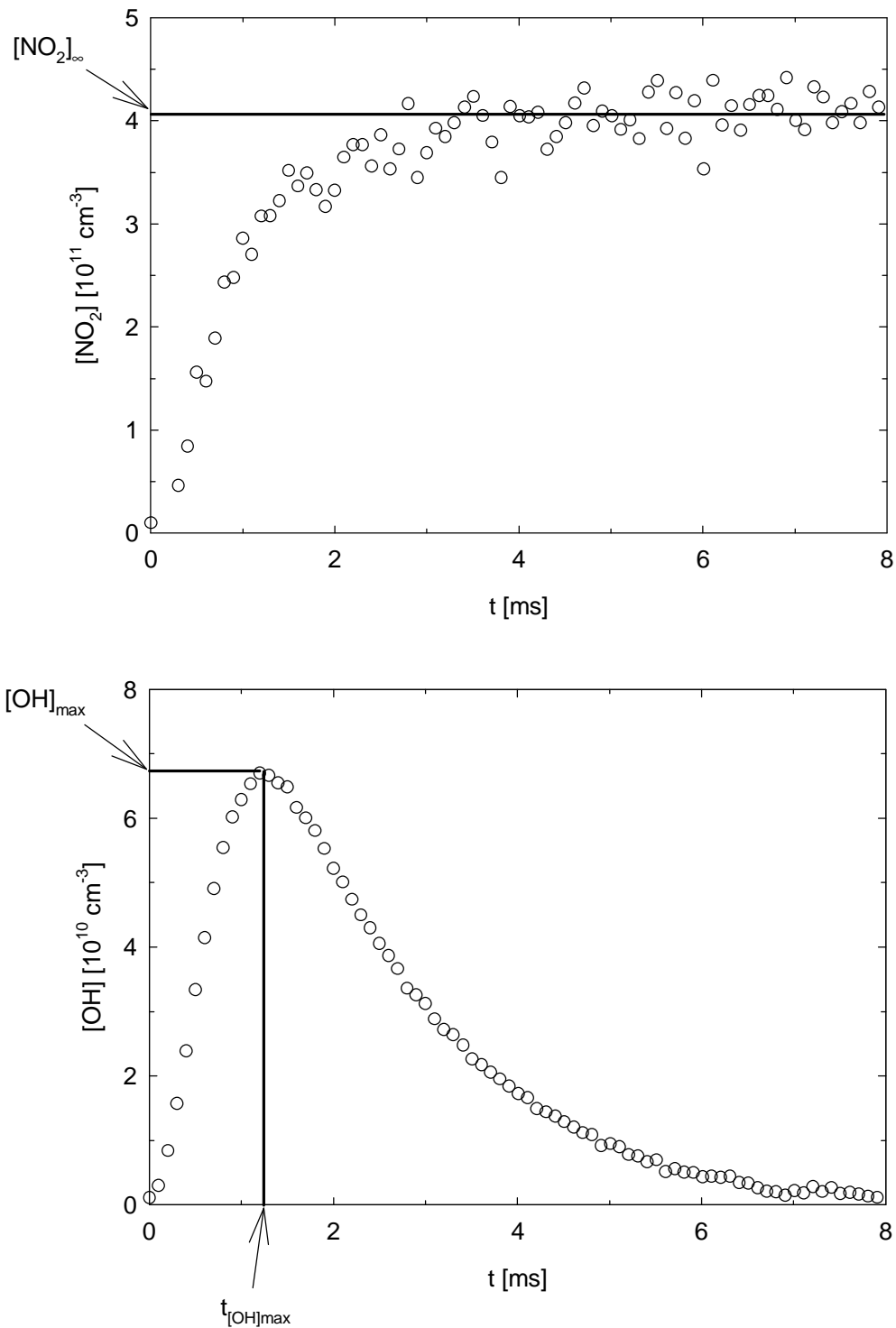


Abb. 2.10: Typisches Aussehen der NO_2 - und OH -Konzentrations-Zeit-Profile für die Oxidation von Bromalkanen mit den jeweiligen charakteristischen Größen.

Das NO_2 -Profil zeigt das für ein primäres und auf der Zeitbasis des Experimentes stabiles Produkt erwartete Verhalten. Es gibt einen Anstieg der Konzentration, wobei die Steigung zum Zeitpunkt $t = 0$ ungleich null ist. Ab einer bestimmten Zeit ist die maximale NO_2 -Konzentration erreicht. Da es sich im Prinzip um die Konzentration nach unendlicher Reaktionszeit handelt, wird diese maximale NO_2 -Konzentration im folgenden stets als $[\text{NO}_2]_\infty$ bezeichnet.

Demgegenüber weist das OH-Konzentrations-Zeit-Profil sowohl einen Anstieg als auch einen charakteristischen Abfall auf. Dieser rührt daher, daß OH-Radikale mit dem verwendeten Radikalvorläufer, in den Oxidationsexperimenten einem Brombutan oder -pentan, unter OH-Verlust reagieren. Zwischen Abfall und Anstieg durchläuft die OH-Konzentration einen maximalen Wert, der als $[\text{OH}]_{\text{max}}$ bezeichnet wird. Der Zeitpunkt, zu dem $[\text{OH}]_{\text{max}}$ erreicht wird, wird folgend stets $t_{[\text{OH}]_{\text{max}}}$ genannt. Da die Steigung des Profils zum Zeitpunkt $t = 0$ null beträgt, sind OH-Radikale sekundäre Reaktionsprodukte in einem typischen Oxidationsmechanismus.

Um die aus der Messung stammenden Rohdaten (Spannungs-Zeit-Profile) in die Konzentrations-Zeit-Profile umrechnen zu können, wird eine Reihe von zusätzlichen Eingangsdaten benötigt. Diese Daten sind:

- Der absolute OH-Absorptionsquerschnitt bei der Wellenlänge, die zum OH-Nachweis verwendet wurde (308.417 nm).
- Die Absorptionsweglänge, also die Anzahl der Durchgänge des OH-Nachweislasersstrahls durch die OH-White-Zelle.
- Ein NO_2 -Kalibrationsfaktor, mit dessen Hilfe die gemessene NO_2 -Fluoreszenzintensität mit der vorhandenen NO_2 -Konzentration korreliert werden kann.

Um letzteren zu ermitteln, wurde vor jeder NO_2 -Messung eine Mischung von NO_2 in N_2 mit bekanntem Mischungsverhältnis ($x = 9.96 \times 10^4$) durch den Reaktor geströmt. Dabei wurde bei gleichbleibendem Gesamtdruck und -fluß im Reaktor der Anteil des NO_2 an der Gasmischung variiert. So konnte zu jeder bekannten NO_2 -Konzentration die zugehörige Fluoreszenzintensität ermittelt werden. Aus der Auftragung dieser Fluoreszenzintensität gegen die zugehörige NO_2 -Konzentration kann eine Steigung entnommen werden, die den benötigten

NO_2 -Kalibrationsfaktor darstellt. Abbildung 2.11 zeigt ein typisches Fluoreszenzintensität-vs.- $[\text{NO}_2]$ -Diagramm. Mit Hilfe der Geradensteigung können die in den eigentlichen Experimenten gemessenen Fluoreszenz-Zeit-Profile in $[\text{NO}_2]$ -Zeit-Profile umgerechnet werden. Die in Abbildung 2.11 bei einer NO_2 -Konzentration von null eingezeichnete „Fluoreszenzintensität“ entspricht dem vom PMT beobachteten Streulicht in Abwesenheit von NO_2 und geht keineswegs auf NO_2 -Verunreinigungen im Reaktor zurück. Das Streulicht entsteht sowohl an den Flächen der beiden White-Spiegel als auch an den Teilchen der Gasmischung. Daher ist stets darauf zu achten, daß die NO_2 -Kalibrierung unter möglichst identischen Bedingungen, verglichen mit der eigentlichen Oxidations- oder NOCON-Messung, durchgeführt wird. Dies gilt insbesondere für Druck, Strömungsgeschwindigkeit und zu erwartender NO_2 -Konzentration. Nur so kann sichergestellt werden, daß die bei der Kalibrierung erhaltene Geradensteigung die NO_2 -Konzentration während der eigentlichen Messung hinreichend genau repräsentiert.

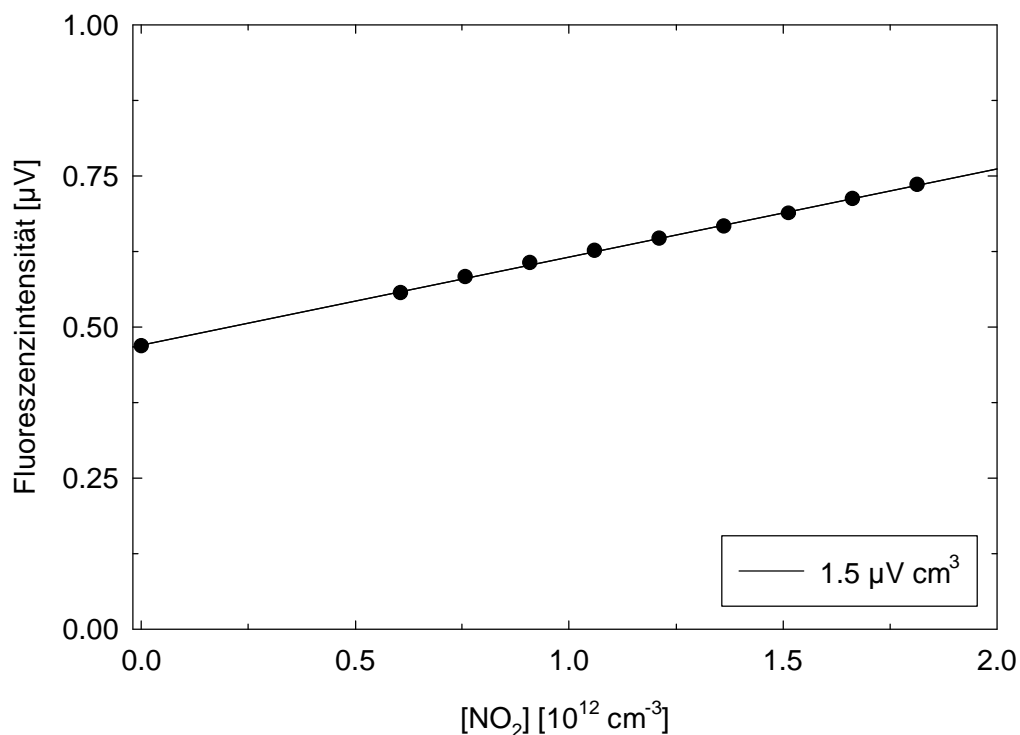


Abb. 2.11: Typisches Aussehen einer NO_2 -Kalibrierung.

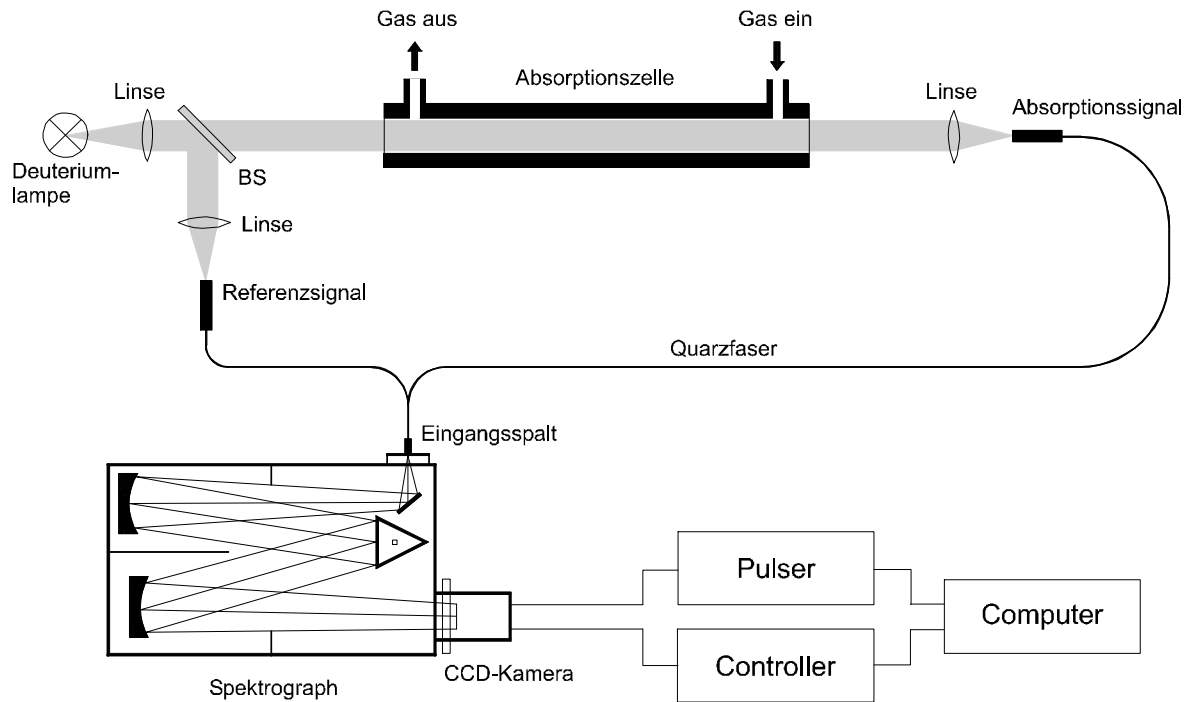


Abb. 2.12: Schematische Darstellung der Apparatur zur Aufnahme der UV-Absorptionsspektren.

3 Spektrometer mit ICCD-Kamera als Detektoreinheit

3.1 Experimentelle Anordnung

Abbildung 2.12 veranschaulicht schematisch den Aufbau der Apparatur zur Bestimmung der UV-Absorptionsspektren der Brombutane und -pentane. Kernstück ist die Absorptionszelle mit einer Länge von $l = 31$ cm, durch die die zu untersuchende Gasmischung strömt. Die Enden der Zelle sind mit aufgeklebten Quarzplatten verschlossen. Die Vakuumpumpen, die für den Strömungsbetrieb benötigt werden, sind dieselben, wie unter 2.1 Kapitel beschrieben. Der gesamte Aufbau befindet sich in demselben Laborraum, wie die PLP-LLPA-cw-LiF-Apparatur.

Analysenlichtquelle ist eine wassergekühlte 150 W-Deuteriumlampe (L1314, Fa. Hamamatsu), die UV-Licht im Bereich von ca. 200 bis 400 nm liefert. Ihr Licht wird mittels einer aus Spektrosil gefertigten Linse gebündelt und durch die Zelle geführt. Auf der anderen Seite

wird es durch eine weitere Linse auf die Eintrittsöffnung einer Quarzfasern fokussiert. Unmittelbar hinter der ersten Linse befindet sich ein Strahlteiler (BS in Abbildung 2.12), der einen geringen Teil des Lichts aus dem Hauptstrahl auskoppelt und über eine Linse auf eine weitere Quarzfasern wirft. Dieser Teil wird als Referenzsignal bezeichnet. Er dient dazu, eventuelle Schwankungen in der Lampenintensität zu erkennen und auszugleichen. Einzelheiten dazu finden sich in Kapitel 3.4.

Die beiden Quarzfasern bilden sowohl das Absorptions- als auch das Referenzsignal auf den Eingangspalt des Spektrographen ab. In ihm erfolgt die Dispersion der Signale, die schließlich auf den ICCD-(Intensified Charge Coupled Device)-Chip der als Detektor dienenden Kamera gelangen und dort nachgewiesen werden. Die Kamera ist über einen Pulser und einen Controller an einen PC angeschlossen, der die weitere Aufbereitung der Spektren übernimmt.

Da der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit auf kinetischen Untersuchungen von Oxy-Radikalen lag, sollen die Bestandteile des Spektrometers lediglich soweit erläutert werden, wie es zur Interpretation und Diskussion der UV-Absorptionsspektren notwendig ist. Ausführliche Beschreibungen des Spektrometeraufbaus finden sich sowohl bei MALMS, 1997, als auch bei WAGNER, 1996.

3.2 Gitterspektrograph

Der verwendete Gitterspektrograph (SpektraPro-500, Fa. Acton Research Company) ist in Czerny-Turner-Optik ausgelegt, wobei die Brennweite $f = 500$ mm beträgt. Er besitzt drei auf einem speziellen Halter montierte Gitter. Dieser kann mittels eines computergesteuerten Schrittmotors gedreht werden, so daß nicht nur innerhalb eines Gitters verschiedene Wellenlängen angesteuert werden können, sondern auch ein Wechsel der Gitter möglich ist. Das erfordert jedoch eine exakte Kalibrierung des Schrittmotors, die zuvor durchgeführt werden muß. Diese Kalibrierung erfolgte mit Hilfe einer Quecksilber-Pen-Ray-Lampe. Die Quecksilberemissionslinien bieten sich zur Kalibration an, da nicht nur ihre Wellenlängen, sondern auch ihre relativen Intensitäten sehr genau bekannt sind.

Am Austritt des Spektrographen ist die ICCD-Kamera so angebracht, daß sie sowohl horizontal als auch vertikal verschoben werden kann. Der Spektrograph ist über eine RS232-Schnittstelle (9600 Baud, 8 Datenbits, 1 Start- und 1 Stopbit ohne Parität) mit dem das Experiment kontrollierenden Rechner verbunden.

3.3 ICCD-Kamera

Als Detektoreinheit ist der Spektrograph mit einer ICCD-Kamera (1024-E/2, Fa. Princeton Instruments) ausgerüstet. Der ICCD-Chip besteht aus einem Gitter aus Metall-Oxid-Silicium (MOS), das in ein Silicium-Substrat eingebracht ist. Er ist für einen spektralen Bereich von 180 bis 900 nm empfindlich. Eine Verstärkung erfährt das Signal durch eine 18 mm durchmessende Vielkanalelektrode (MCP, Microchannel Plate), die mittels Faseroptik direkt an den ICCD-Chip gekoppelt ist. Während die Matrix des ICCD-Chips 1024 x 256 Pixel beträgt, wird die lichtempfindliche Fläche durch die MCP auf 655 x 256 Pixel verringert.

Zwar ist die Empfindlichkeit des ICCD-Chips im sichtbaren Spektralbereich hoch, doch sinkt sie ab ca. 400 nm so stark, daß verwertbare Signale nicht mehr erhalten werden können (PRINCETON INSTRUMENTS INC., 1994). Dies wird dadurch behoben, daß oberhalb der ICCD-Matrix eine Phosphorschicht aufgebracht wird, die im sichtbaren Bereich fluoresziert. So kann die Empfindlichkeit des ICCD-Chips entschieden verbessert werden. Die Phosphorschicht besitzt dabei eine durchschnittliche Dicke von 0.3 μm . Ein weiteres Problem der CCD-Technik besteht darin, daß sich im Laufe der Zeit auf dem ICCD-Chip thermisch induzierte Ladung ansammelt. Dieses Phänomen wird als Dunkel- oder Hintergrundstrom bezeichnet. Um ein möglichst gutes S/N-Verhältnis zu gewährleisten, muß dieser Dunkelstrom so klein wie möglich gehalten werden. Dazu wird der gesamte ICCD-Aufbau mittels eines Peltier-Elements gekühlt. In den hier vorgestellten Experimenten lag die typische Arbeitstemperatur der Kamera bei 250 K. Um eine mögliche Kondensation von Wasserdampf zu verhindern, wird der ICCD-Chip ständig von getrocknetem Stickstoff umströmt. Eine Evakuierung der Kamera ist nicht möglich, da es ansonsten zu Hochspannungsüberschlägen kommen würde. Die Abwärme des Peltier-Elements wird durch eine aktive Wasserkühlung abgeführt (C6, Fa. Lauda). Für eine

weitergehende Erläuterung der ICCD-Kamera, insbesondere bezüglich der Kontrolle durch Pulser und Controller, sei an dieser Stelle nochmals auf WAGNER, 1996, verwiesen.

Der entscheidende Vorteil, den die Verwendung einer ICCD-Kamera, also einer zweidimensionalen Matrix, gegenüber einer Diodenzeile bringt, ist darin zu sehen, daß die Matrix der Kamera beliebig in verschiedene und voneinander unabhängige Bereiche eingeteilt werden kann. Bei der Messung der hier vorgestellten UV-Absorptionsspektren war der ICCD-Chip horizontal in zwei Bereiche geteilt, wobei im oberen Bereich das Absorptionssignal und im unteren Bereich das jeweilige Referenzsignal gleichzeitig detektiert wurde.

3.4 Ablauf der Messungen und Berechnung der Absorptionsquerschnitte

Alle hier vorgestellten UV-Absorptionsspektren wurden im Flußbetrieb gemessen, um die Ansammlung eventuell störender Photolyseprodukte o.ä. zu unterbinden. Der Volumenstrom lag bei $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ und der Druck bei 300 mbar. Der Anteil des zu untersuchenden Bromalkans an der strömenden Gasmischung, die neben dem Bromalkan N_2 als Trägergas enthielt, wurde dabei so gewählt, daß eine maximale Absorption von ca. 20% auftrat. Mit Hilfe der mit dem Spektrographen gelieferten Steuersoftware (WinSpec 1.3 Entwicklerversion), kann für die Aufnahme der Spektren die Wellenlänge in der Mitte des aufzunehmenden Bereichs angewählt werden. Das eingesetzte Gitter bildet sowohl im roten als auch im blauen Bereich ca. 55 nm um die gewählte Mittenwellenlänge auf den ICCD-Chip ab (vgl. Tabelle 2.4). Das S/N-Verhältnis konnte dadurch verbessert werden, daß stets eine große Anzahl an Einzelspektren, typischerweise 200, akkumuliert und schließlich zu einem Gesamtspektrum gemittelt wurde. Die Umrechnung der gemessenen wellenlängenabhängigen Absorptionen in Absorptionsquerschnitte erfolgte anhand des Lambert-Beerschen-Gesetzes.

Da es sich bei dem verwendeten Spektrometer um ein Einkanalgerät handelt, müssen Referenz- und Absorptionsmessung nacheinander durchgeführt werden. Dies geschieht so, daß vor jeder Absorptionsmessung eine sogenannte „Leermessung“, bei der lediglich Stickstoff, der auch als Trägergas bei der eigentlichen Absorptionsmessung dient, aufgenommen wird. Das so gemessene Lampenspektrum wird in Form einer Datei auf der Festplatte des Computers abgelegt. Anschließend wird die zu untersuchende Substanz durch die Absorptionszelle geleitet und

die Absorptionsmessung durchgeführt. Diese erfaßt nun die Überlagerung aus dem Lampenspektrum und der Absorption der zu untersuchenden Substanz. Auch dieses Spektrum legt der Computer als geeignete Datei ab. Von beiden Spektren muß jeweils der Dunkelstrom des ICCD-Chips subtrahiert werden.

In Abhängigkeit der gewählten Anzahl an Akkumulationen vergehen zwischen der Aufnahme des Lampenspektrums und der eigentlichen Absorptionsmessung mehrere Minuten, in denen die Intensität der Deuteriumlampe Schwankungen unterworfen war. Um diesen Schwankungen Rechnung zu tragen, wird das Verhältnis der Referenzsignale sowohl des Lampenspektrums als auch der Absorptionsmessung gebildet. Mit Hilfe einer Golay-Savitzky-Smoothing-Funktion erfolgt dabei eine Glättung dieses wellenlängenabhängigen Referenzquotienten. Es wird dabei eine festzulegende Anzahl an benachbarten Pixeln zusammengefaßt und gemittelt. Im idealen Fall beträgt der Referenzquotient bei allen Wellenlängen eins, d.h. die Intensität der Lampe ist bei der Aufnahme beider Spektren identisch. Ergeben sich Abweichungen vom idealen Wert des Referenzquotienten, wird jeder Punkt der Leermessung mit diesem Wert multipliziert und so auf die Lampenintensität bei der Absorptionsmessung bezogen. Auf diese Weise wird die Ausgangsintensität I_0 bereitgestellt, während als Absorptionsintensität I der direkt gemessene Wert verwendet wird. Dieses Verfahren erlaubt die zuverlässige Aufnahme von Spektren auch noch erhebliche Zeit nachdem das zugehörige Lampenspektrum gemessen wurde.

Die zur Berechnung der absoluten Absorptionskoeffizienten benötigten Rechenschritte führen entsprechende Meß- und Auswertungsprogramme (HOFFMANN und WAGNER, 1996) automatisch durch. Das ermittelte UV-Absorptionsspektrum wird anschließend sowohl auf dem Bildschirm ausgegeben als auch als Datenfile zur weiteren elektronischen Bearbeitung abgespeichert.

4 Gasdosiersystem und Konzentrationsbestimmung der Gase

Alle in diesem Abschnitt beschriebenen Apparaturen arbeiten im Flußbetrieb, um die Akkumulation unerwünschter Reaktions- oder Photolyseprodukte zu vermeiden. Die Mischung und

Dosierung der benötigten Gase und Gasgemischungen erfolgt dabei in einem speziell angefertigten Gasdosiersystem, das aus einer Reihe miteinander verschraubter Edelstahlröhren (Fa. Swagelok), Hähnen (Fa. Whitey) und Gasflußmessern (Fa. MKS) besteht. Lediglich die Zuleitungen von den Vorratskolben zum Gasdosiersystem bestehen aus Teflonschläuchen. Insgesamt sind sechs Gasflußmesser mit unterschiedlichen Durchflußmengen in das Gasdosiersystem integriert. Beim Trägergasregler handelt es sich um einen 10 slm-Gasflußregler (slm: Standard liter pro Minute). Des Weiteren standen ein 1 slm-Regler, zwei 100 sccm-Regler (sccm: Standardkubikzentimeter pro Minute), ein 300 sccm-Regler sowie ein 10 sccm-Regler für die NQ-Kalibration zur Verfügung. Diese Durchflußmesser sind in der Lage, Volumenströme bis zu ihrer maximalen Auslegung auf $\pm 1\%$ genau zu regeln. Sie sind an einen Gasfluß-Controller (647b, Fa. MKS) angeschlossen, der nicht nur die einzelnen Regler ansprechen kann, sondern auch das Regelventil zum Konstanthalten des Drucks im Reaktor kontrolliert. Der Gasfluß-Controller kann entweder manuell bedient oder per PC angesteuert werden. Da die verwendeten Gasflußregler standardmäßig ab Werk geeicht sind, war eine nachträgliche Kalibrierung nicht erforderlich.

$$[i] = \left(\frac{x_i \cdot J_i}{\sum J} \right) \cdot \left(\frac{p \cdot N_A}{R \cdot T} \right) \quad \text{Glg (2)}$$

- $[i]$ Konzentration von i in der Reaktionsmischung
- x_i Molenbruch von i in der Vorratsmischung
- J_i Fluß der Vorratsmischung, die i enthält
- J Gesamtfluß im Reaktor
- p Gesamtdruck im Reaktor
- N_A Avogadro-Konstante
- R Allgemeine Gaskonstante
- T Absolute Temperatur

Die Druckmessung innerhalb des Gasdosiersystems übernehmen zwei Druckmeßköpfe (Baratron, Fa. MKS) mit Meßbereichen bis 100 bzw. 1000 mbar. Sie geben den Druck auf einem Druckanzeigerät (PR 4000, Fa. MKS) aus. Die Konzentration jeder Komponente der strömenden Reaktionsmischung kann bei bekanntem Fluß und bekanntem Molenbruch dieser

Komponente in ihrer Vorratsmischung mit Hilfe des idealen Gasgesetzes berechnet werden. Dabei gilt für die Konzentration der Komponente i Gleichung (2).

Während Stickstoff, Sauerstoff sowie die verwendeten NO- ($x = 5.0 \times 10^{-3}$) und NO₂-Gasmischungen ($x = 9.96 \times 10^{-4}$) unmittelbar aus den vom Hersteller gelieferten Stahl Druckflaschen entnommen wurden, mußten für die übrigen Gase (HNO₃, Brombutane bzw. -pentane) spezielle Gasmischungen hergestellt werden. Dies geschah, indem eine definierte Menge der Substanz in einen evakuierten 20 l-Rundkolben expandiert wurde. Anschließend wurde der Rundkolben bis zu einem Gesamtdruck von 1000 mbar mit Stickstoff gefüllt. Diese Vorratskolben wurden lichtgeschützt in Holzkisten aufbewahrt.

5 Darstellung und Reinheit der verwendeten Chemikalien

5.1 Gase und Chemikalien zum Betrieb der Lasersysteme

Tab. 2.4: Reinheit und Lieferanten der für den Laserbetrieb benötigten Gase und Farbstoffe.

Gas / Farbstoff	Reinheit [%]	Lieferant
He	99.999	Messer-Griesheim
Ar	99.999	Messer-Griesheim
Kr	99.99	Messer-Griesheim
Xe	99.99	Messer-Griesheim
F ₂ ($x_{F_2} = 0.05$ in He)	99.9	Messer-Griesheim
Ethylenglykol	puriss.	Fluka
Sulforhodamin B	puriss.	Radiant Dyes

Die für den Betrieb des Excimer- und Ring-Farbstofflasers notwendigen Gase bzw. Chemikalien, ihre Reinheit und Lieferanten sind in Tabelle 2.4 zusammengestellt. Sie wurden ohne Reinigung aus den vom jeweiligen Hersteller gelieferten Druckflaschen bzw. Verpackungen direkt eingesetzt.

5.2 Andere Chemikalien

Salpetersäure (HNO₃)

Die zur Messung der OH-Geschwindigkeitskonstanten benötigte Salpetersäure wurde auf zwei verschiedene Arten hergestellt bzw. gereinigt.

- Handelsübliche 65%ige HNO₃ wurde bei 253 K langsam mit 98%iger Schwefelsäure (H₂SO₄, Suprapur, Fa. Merck) versetzt und auf 273 K erwärmt. Im Vakuum verdampfte dabei höchstreine HNO₃, die in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle aufgefangen werden konnte. Kleinste Verunreinigungen an NO₂ konnten durch mehrfaches Umkondensieren im Vakuum entfernt werden.
- Ausgehend von bereits wasserfreier, jedoch mit NO₂ verunreinigter HNO₃, erfolgte die Reinigung mittels eines O₂/O₃-Gemisches, das in einem Ozon-Generator (500 M, Fa. Fischer) erzeugt wurde. Das Gemisch wurde über mehrere Stunden durch die zu reinigende HNO₃ geleitet. Dabei zeigte das Verschwinden der gelblichen Färbung der HNO₃ an, daß alle NO₂-Verunreinigungen oxidativ entfernt worden waren.

Die so hergestellte farblose, höchstreine HNO₃ konnte lichtgeschützt bei 243 K über Monate gelagert werden.

Brombutane und -pentane und andere VOCs

Die übrigen im Rahmen der vorliegenden Arbeit eingesetzten Chemikalien wurden ohne weitere Reinigungsschritte verwendet. In den Tabellen 2.5 und 2.6 sind ihre Reinheit sowie die jeweiligen Lieferanten bzw. Hersteller aufgeführt.

Tab. 2.5: Reinheit und Lieferanten weiterer Gase und der Bromalkane.

Gas / Bromalkan	Reinheit [%]	Lieferant
O ₂	99.995	Messer-Griesheim
N ₂	99.995	Messer-Griesheim
NO (x = 5.0 x 10 ⁻³ in N ₂)	99.5	Messer-Griesheim
NO ₂ (x = 9.96 x 10 ⁻⁴ in N ₂)	99.5	Messer-Griesheim
Cl ₂	99.8	Messer-Griesheim
1-C ₄ H ₉ Br	> 99	Janssen-Chimica
2-C ₄ H ₉ Br	> 98	Fluka
1-C ₅ H ₁₁ Br	> 98	Fluka
(±)-2-C ₅ H ₁₁ Br	> 97	Fluka
3-C ₅ H ₁₁ Br	> 97	Fluka

Tab. 2.6: Reinheit und Lieferanten der verwendeten VOCs.

VOC	Reinheit [%]	Lieferant
Methan	99.95	Messer-Griesheim
Ethan	99.95	Messer-Griesheim
Acetaldehyd	> 99	Fluka
Propan	99.95	Messer-Griesheim
Isopropanol	> 99.5	Fluka
Propionaldehyd	> 98	Fluka
n-Butan	99.5	Messer-Griesheim
n-Pentan	> 99.5	Fluka
Isopentan	> 99.5	Fluka
Cyclopentan	> 99	Fluka
n-Hexan	> 99.5	Fluka
2,2-Dimethylbutan	> 99	Fluka
2,3-Dimethylbutan	> 97	Fluka
2-Methylpentan	> 97	Fluka
3-Methylpentan	>99	Fluka
Cyclopentan	> 99.5	Fluka
n-Heptan	> 99.5	Fluka
n-Octan	> 99.5	Fluka

III Ergebnisse und Diskussion

1 Zusammenfassende Übersicht

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Untersuchungen individueller Alkoxy-Radikalreaktionen vorgestellt und diskutiert. Da die in dieser Arbeit verwendete Methode sowohl eine Reihe von Vorteilen als auch mehrere Beschränkungen aufweist, geht den Ergebnissen mit Kapitel 2 eine genaue Beschreibung der Stärken und Schwächen der hier verwendeten Methode voran. Die Verwendbarkeit des Verfahrens der numerischen Simulation wird zunächst an einem wohl bekannten Reaktionssystem, der Methanoxidation, überprüft.

In den darauffolgenden beiden Kapiteln erfolgt dann die Darstellung der eigentlichen Ergebnisse. Dabei wird mit den mechanistisch einfacheren, weil bisher besser bekannten, Radikalsystemen 2-Butoxy und 3-Pentoxy, die neben der Reaktion mit Sauerstoff nur unimolekular zerfallen können, begonnen (Kapitel 3). Daran schließen sich die Untersuchungen von 1-Butoxy-, 1-Pentoxy- und 2-Pentoxy-Radikalen an (Kapitel 4). Diese zeigen neben der Sauerstoffreaktion auch die Isomerisierung, wobei 2-Pentoxy-Radikale zusätzlich noch dem Zerfall unterliegen können. Sie sind daher schwieriger mechanistisch und experimentell zu behandeln. Dies stellt besondere Anforderungen sowohl an den Simulationsmechanismus als auch an die durchgeführten Experimente.

Vor der Diskussion der für das jeweilige Radikalsystem erarbeiteten Geschwindigkeitskonstanten wird die Sensitivität der simulierten Profile bezüglich dieser Geschwindigkeitskonstanten anhand detaillierter Sensitivitätstests, die außerdem zum besseren Verständnis des jeweiligen Reaktionssystems beitragen, erörtert. Erst danach kann eine erste Diskussion der Ergebnisse vor dem Hintergrund bekannter Literaturstudien erfolgen.

Kapitel 5 stellt im Anschluß an die Alkoxy-Radikalreaktionen die ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Arbeit gemessenen Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen der Radik-

kalvorläufer mit OH-Radikalen und ihre UV-Absorptionsspektren vor. Da es sich dabei um Untersuchungen handelt, die lediglich einer besseren Charakterisierung der Bromalkane dienen sollen, erfolgt keine detaillierte Diskussion der OH-Geschwindigkeitskonstanten bzw. UV-Absorptionsspektren.

Der vorliegende Abschnitt wird durch die Darstellung und Erörterung der in dieser Arbeit erstmalig gemessenen NOCON-Faktoren einer Reihe verschiedener VOCs, darunter lineare, verzweigte, cyclische und sauerstoffhaltige, abgeschlossen (Kapitel 6). Da NOCON-Faktoren einen neuen Parameter zur Beschreibung integraler Oxidationsketten darstellen, erfolgt zunächst eine generelle Einführung in das Konzept, das ihnen zugrunde liegt (Kapitel 6.1). Im darauffolgenden Kapitel werden die Einzelheiten der Messungen erläutert und die Ergebnisse vorgestellt. Die NOCON-Faktoren strukturell verhältnismäßig einfacher VOCs können aufgrund der kinetischen Informationen dieser Arbeit abgeschätzt werden. Kapitel 6.3 stellt diese abgeschätzten NOCON-Faktoren den gemessenen gegenüber und verdeutlicht auf diese Weise die Verlässlichkeit der Messungen.

2 Grundlagen der Auswertung durch numerische Simulation

Die Untersuchung individueller Alkoxy-Radikalreaktionen ohne einen direkten Nachweis der Radikale, z.B. durch Laser-induzierte Fluoreszenz, wird dadurch erheblich erschwert, daß diese Reaktionen stets in einen komplexen Oxidationsmechanismus eingebettet sind, die Reaktionen also nicht isoliert betrachtet werden können. Die Analyse der experimentell gemessenen Daten muß daher sowohl den zu untersuchenden Reaktionen als auch dem gesamten übrigen Mechanismus Rechnung tragen. Eine hierzu prinzipiell geeignete Analysenmethode stellt die numerische Simulation mit vollständigen chemischen Mechanismen dar. Dabei wird versucht, experimentell gemessene Daten, z.B. Konzentrations-Zeit-Profile, leichter zu detektierender Teilchen, in dieser Arbeit NO₂ und OH-Radikale, durch eine numerische Simulation des Reaktionssystems zu reproduzieren. Eine solche Methode der Analyse von Meßdaten wird dadurch ermöglicht, daß das Aussehen der Konzentrations-Zeit-Profile mit ihren typischen charakte-

tischen Größen und Regionen (vgl. Abbildung 2.10) durch die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte der Bildung und des Abbaus der beobachteten Spezies bestimmt wird. Unter Variation der zu bestimmenden Geschwindigkeitskonstanten wird versucht, eine optimale Übereinstimmung zwischen den simulierten und den gemessenen Konzentrations-Profilen zu erreichen. Wird eine solche Übereinstimmung gefunden, kann der verwendete Simulationsmechanismus das reale Reaktionssystem also hinreichend genau beschreiben, dann ist diese Übereinstimmung in aller Regel nur mit einem einzigen, exakt definierten Satz an Geschwindigkeitskonstanten möglich, so daß auf diese Weise unbekannte Geschwindigkeitskonstanten ermittelt werden können.

Obwohl diese Art der Auswertung unter anderem den Vorteil bietet, universell einsetzbar zu sein, also nicht auf die Untersuchung von Oxidationsmechanismen beschränkt ist, sind jedoch auch zwei ganz wesentliche Voraussetzungen zu erfüllen. Die erste rührt daher, daß alle für den Simulationsmechanismus benötigten Eingangsdaten bekannt sein müssen. Zu diesen Eingangsparametern zählen sowohl die genauen Konzentrationen der beteiligten Spezies zu Beginn der Reaktion als auch die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen, die den Mechanismus definieren. Dies bedeutet, daß mit Ausnahme der Geschwindigkeitskonstanten, die untersucht werden sollen, alle übrigen im Mechanismus vertretenen Geschwindigkeitskonstanten hinreichend genau bekannt sein müssen. Tatsächlich sollte sie so gering wie irgend möglich gehalten werden, um die Verlässlichkeit der bestimmten Geschwindigkeitskonstanten zu erhöhen. Diese vermeintliche Einschränkung wirkt sich jedoch bei weitem nicht so gravierend aus, wie man auf den ersten Blick vermuten könnte, da Oxidationsprozesse von VOCs unter atmosphärischen Bedingungen bereits seit ca. 20 Jahren Gegenstand des wissenschaftlichen Interesses sind. Das Ergebnis dieser Forschungsaktivität ist eine recht genaue Beschreibung der Gesamtoxidation verschiedener VOC-Klassen, z.B. Alkane, Alkene und Aromaten (s. z.B. ATKINSON et al., 1997, DEMORE et al., 1997). Gemeint ist damit, daß der generelle Verlauf der Oxidationen und die primären Produkte wenigstens qualitativ, häufig jedoch sogar quantitativ bekannt sind. Als Folge dieser Kenntnis können Geschwindigkeitskonstanten von Reaktionen, die bisher nicht quantitativ untersucht worden sind, entweder über Analogiebeziehungen oder über eine empirisch gefundene Struktur-Aktivitäts-Relation (SAR) abgeschätzt werden.

Analogiebeziehungen gehen davon aus, daß sich die Geschwindigkeitskonstanten ähnlicher Reaktionen nicht signifikant voneinander unterscheiden. Zum Beispiel kann erwartet werden

den, daß sich die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von 2-Propoxy- und von 2-Butoxy-Radikalen mit Sauerstoff nur geringfügig unterscheiden, so daß die eine durch die andere approximiert werden kann. Obwohl diese Annahme statthaft ist und die abgeschätzten Geschwindigkeitskonstanten häufig gute Näherungen darstellen, entbehrt eine solche Analogiebeziehung doch einer quantitativen Grundlage. Im Gegensatz dazu stellt eine SAR eine quantitative Korrelation der Geschwindigkeitskonstante mit einer anderen Größe, meist einer Bindungs- oder einer Reaktionsenthalpie, dar. SARs haben zwar den Vorteil, daß sie für nahezu jede beliebige Reaktionsklasse (H-Abstraktion, Isomerisierung, etc.) aufgestellt werden können (KING et al., 1999, DEMORE, 1996, ASCHMANN und ATKINSON, 1995), sie sind jedoch immer nur so gut, wie die zugrundeliegende Datenbasis. Je größer die Datenbasis einer SAR, d.h. je mehr bekannte Geschwindigkeitskonstanten in die SAR eingeflossen sind, desto verlässlicher sind die über die SAR berechneten Geschwindigkeitskonstanten. Alles in allem können mit Hilfe von Analogiebeziehungen bzw. SARs alle unbekanntes Reaktionen in den Oxidationsmechanismen primärer und sekundärer Alkane abgeschätzt werden.

Als zweite Voraussetzung dafür, daß numerische Simulationen zur Bestimmung unbekannter bzw. abgeschätzter Geschwindigkeitskonstanten eingesetzt werden können, ist, daß die zu untersuchenden Reaktionen in signifikantem Maße an der Bildung bzw. dem Abbau der beobachteten Spezies beteiligt sind. Werden die gemessenen Konzentrations-Zeit-Profile nicht von den zu bestimmenden Geschwindigkeitskonstanten beeinflusst, können aufgrund der Profile auch keine Aussagen über diese Geschwindigkeitskonstanten gemacht werden. Ob diese Bedingung erfüllt ist, ob also eine hinreichende Sensitivität der Profile bezüglich der zu bestimmenden Geschwindigkeitskonstanten gegeben ist, kann ausschließlich durch Simulationsrechnungen beurteilt werden. Diese Sensitivitätstests müssen zur Charakterisierung jedes Reaktionssystems vor den eigentlichen experimentellen Untersuchungen durchgeführt werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Sensitivitätstests zu den fünf untersuchten Alkoxy-Radikalsystemen mit Hilfe des Iterationsprogramms GEPASI (Version 3.20, MENDES, 1997 und 1993) unter Annahme typischer und in den späteren Experimenten tatsächlich gewählter Konzentrationsbedingungen durchgeführt. Dabei wurden die Mechanismen verwendet, die auch zur späteren Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der zu untersuchenden Alkoxy-Radikalreaktionen herangezogen wurden.

Es ist einzusehen, daß eine solche Methode zur Datenanalyse, bevor sie auf bisher nicht untersuchte, kompliziertere Reaktionssysteme angewendet werden kann, einer genauen Überprüfung unterzogen werden muß. Dabei muß die Prüfung zeigen, ob:

- die eben beschriebene Methode der numerischen Simulation eines komplexen Reaktionssystems dazu geeignet ist, experimentell gemessene NO_2 - und OH-Konzentrations-Zeit-Profile zu reproduzieren.
- die für die eigentlichen Untersuchungen an den Alkoxy-Radikalen bevorzugten Radikalläufer, primäre und sekundäre Brombutane und -pentane, zur selektiven Erzeugung entsprechender Alkyl-Radikale geeignet sind oder ob Komplikationen durch die Bromatome zu erwarten sind.
- die sich aus dem experimentellen Aufbau ergebenden Parameter, wie Absorptionsquerschnitt von OH-Radikalen im Zentrum der $Q_1(4)$ -Linie, ermittelter NO_2 -Kalibrierungsfaktor und die Konzentrationen der Gase in der Reaktionsmischung, die mittels Gasflußreglern eingestellt werden, korrekt sind.

Die Verifizierung der in dieser Arbeit vorgestellten Methode zur Untersuchung individueller und sehr schnell ablaufender Radikalreaktionen kann nur mit einem bereits gut untersuchten und verstandenen Reaktionssystem erfolgen. Das mit Abstand am besten bekannte Reaktionssystem ist das des Methans. Um den zweiten der oben aufgeführten zu überprüfenden Punkte zu berücksichtigen, wurde bei den Validierungsexperimenten Brommethan (CH_3Br) bei einer Wellenlänge von $I_{ph} = 248 \text{ nm}$ photolysiert. Die genauen experimentellen Bedingungen waren: $p = 50 \text{ mbar}$, $T = 293 \text{ K}$, $[\text{O}_2] = 1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $[\text{NO}] = (0.5 - 2.8) \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $[\text{CH}_3\text{Br}] = 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Die Experimente sind unter Variation von $[\text{NO}]$ durchgeführt worden, so daß der zur Simulation herangezogene Mechanismus das Reaktionssystem nicht nur bei einem einzigen Satz von Konzentrationen reproduzieren muß. Ist er in der Lage auch die Veränderungen der Profile aufgrund der $[\text{NO}]$ -Änderung wiederzugeben, kann dies als starkes Indiz für die Richtigkeit des Mechanismus und der gesamten Methode angesehen werden.

Der zur Simulation der Brommethanoxidation benutzte Mechanismus ist in Tabelle A.1 in Anhang A aufgeführt. Man erkennt, daß die ersten acht Reaktionen die eigentliche Oxidation

der im Zuge der Photolyse gebildeten Methyl-Radikale beschreiben. Im Gegensatz dazu berücksichtigt der Rest des Mechanismus Umsetzungen, die vom eigentlichen Oxidationssystem losgelöst sind und somit in jedem Simulationsmechanismus enthalten sein müssen. Die Nummerierung der Reaktionen in der gesamten vorliegenden Arbeit bezieht sich stets auf die Tabellen A.1 bis A.6, die in Anhang A aufgeführt sind.

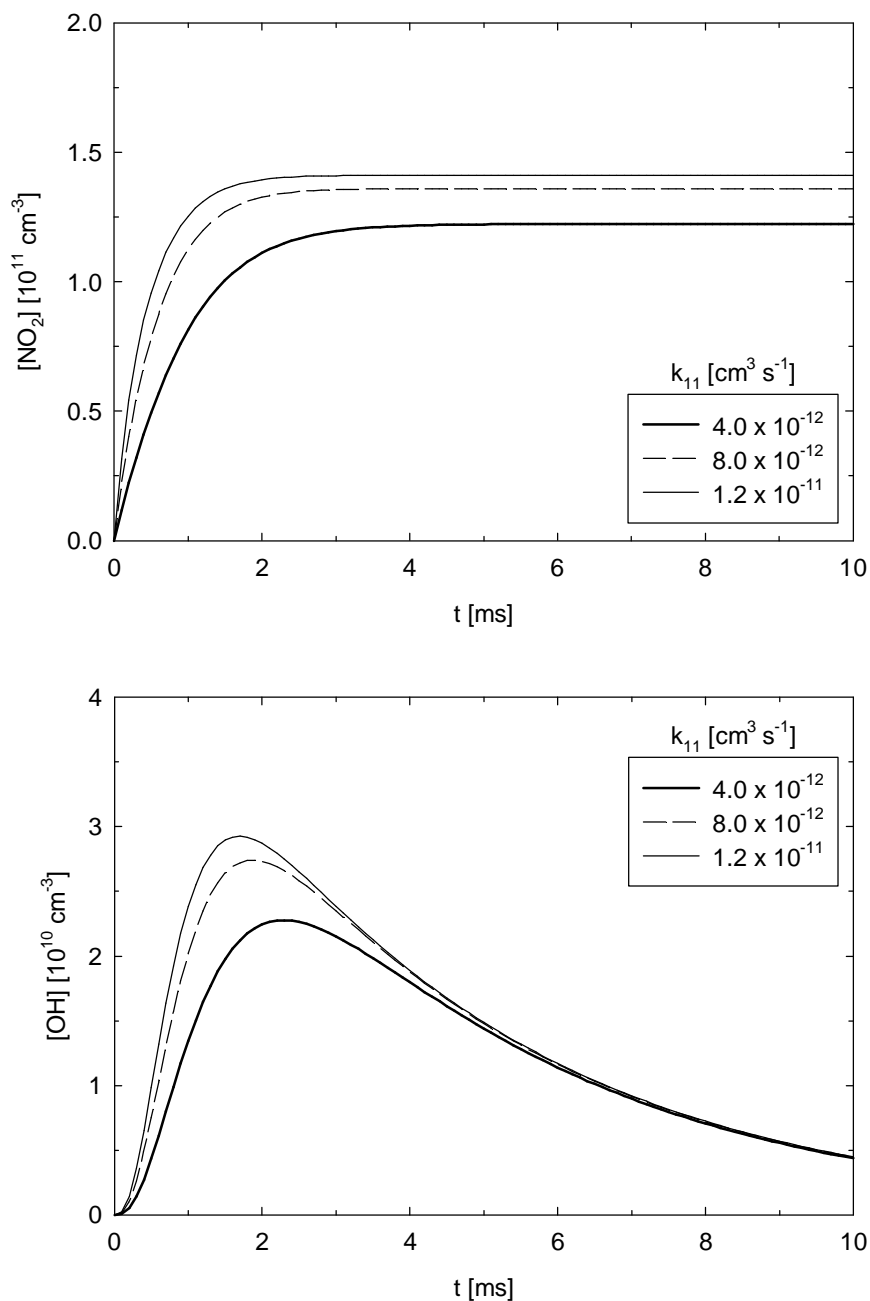


Abb. 3.1: Sensitivität der simulierten Profile bezüglich k_{11} , der Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion von Methylperoxy-Radikalen mit NO: $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2$.

Während für alle übrigen Geschwindigkeitskonstanten der in DEMORE et al., 1997, angegebene Wert direkt eingesetzt wurde, wurde die Geschwindigkeitskonstante für Reaktion (11)



innerhalb ihrer angegebenen Fehlergrenzen um 30% von 7.7×10^{12} auf $1.0 \times 10^{11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ angehoben, um eine optimale Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation zu erreichen. In Abbildung 3.1 ist die Sensitivität der simulierten Profile bezüglich k_1 dargestellt, wobei k_{11} um 50% sowohl nach oben als auch nach unten relativ zum Literaturwert $7.7 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ variiert worden ist. Man erkennt deutlich, daß sich neben den absoluten Konzentrationen auch die zeitliche Lage des OH-Maximums bzw. der Zeitpunkt, an dem die maximale NO_2 -Konzentration erreicht wird, verschiebt. Insbesondere die Änderungen im zeitlichen Verhalten der Profile erlauben eine genaue Bestimmung von k_1 . Dies liegt daran, daß die absoluten Konzentrationen mit Fehlern behaftet sind, z.B. Fehler im OH-Absorptionsquerschnitt oder im NO_2 -Kalibrierungsfaktor, die zeitliche Lage der Profile von diesen Fehlern jedoch unabhängig ist. Auf diese Weise können Aussagen über k_1 und alle anderen Peroxy/Oxy-Konversionen auch dann gemacht werden, wenn diese Reaktionen nicht Gegenstand der eigentlichen Untersuchung sind. Die Konzentrations-Zeit-Profile liefern also drei voneinander unabhängige Informationen: (i) die absolute Konzentration von NO_2 , (ii) die absolute Konzentration von OH und (iii) die zeitliche Lage der beiden Profile. Alle drei Informationen können zur Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten und zur Überprüfung von Simulationsmechanismen herangezogen werden. Dies wird in Kapitel 4.3 bei der Analyse des 1-Butoxy-Radikalens nochmals aufgegriffen.

Die Simulationen sind mit dem Iterator FACSIMILE unter Verwendung des in Tabelle A.1 dargestellten Mechanismus durchgeführt worden. Den Vergleich zwischen den experimentell gemessenen und den mit Hilfe des Simulationsmechanismus erhaltenen NO_2 und OH-Profilen zeigt Abbildung 3.2. Dargestellt sind zwei Experimente bei NO -Konzentrationen von 5.0×10^{13} und $2.8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Während in Abbildung 3.1a die NO_2 -Profile zu sehen sind, weist Abbildung 3.1b die OH-Profile aus. Leicht ist die sehr gute Übereinstimmung zwischen Experiment (Symbole) und Simulation (Linien) zu erkennen, die sich sowohl auf das NO_2 als auch

auf das OH-Profil erstreckt. Die ungenügende Übereinstimmung im NO₂-Profil innerhalb der ersten Millisekunde rührt dabei von einer erheblichen Unsicherheit der gemessenen NO-Konzentration bei diesen kurzen Reaktionszeiten infolge des noch vorhandenen Photolyseerstreulichts und einer „Totzeit“ des PMT her. Sie ist folglich nicht als Unzulänglichkeit des Mechanismus anzusehen. Man erkennt desweiteren, daß der Mechanismus in der Lage ist, die sich aus den verschiedenen NO-Konzentrationen ergebenden Änderungen in der absoluten Konzentration und dem zeitlichen Verhalten der Profile zu reproduzieren. Als einziger Parameter wurde bei diesen Simulationen die Startkonzentration an Methyl-Radikalen variiert. Sie ergab sich zu $1.1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$, unabhängig von der gewählten NO-Konzentration, und liegt damit in dem Bereich, der aufgrund der in den Reaktor eingekoppelten Photolyseenergie erwartet werden kann (vgl. II.2.2). Abbildung 3.2 verdeutlicht damit, daß die Methode der numerischen Simulation von NO₂- und OH-Konzentrations-Profilen mit vollständigen chemischen Mechanismen prinzipiell geeignet ist, komplexe Reaktionssysteme zu untersuchen. Sie kann nach dieser Validierung außerdem auf bisher nicht bzw. nur wenig bekannte Oxidationssysteme übertragen werden.

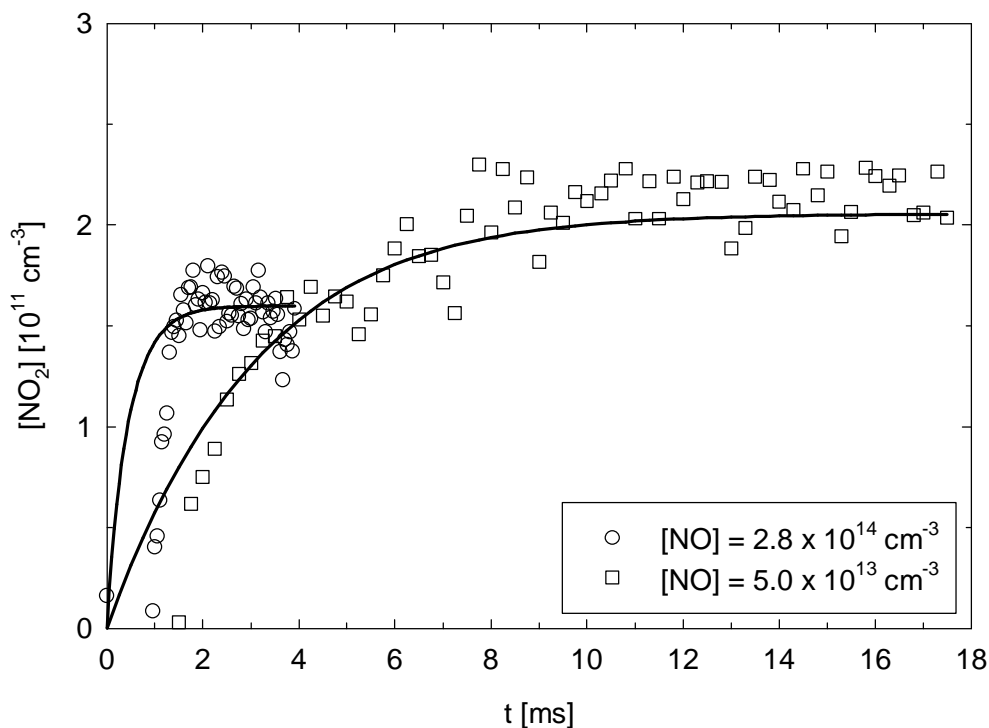


Abb. 3.2a: Vergleich zwischen Experiment und Simulation der Brommethanoxidation für zwei verschiedene NO-Konzentrationen. Nur NO₂-Profil.

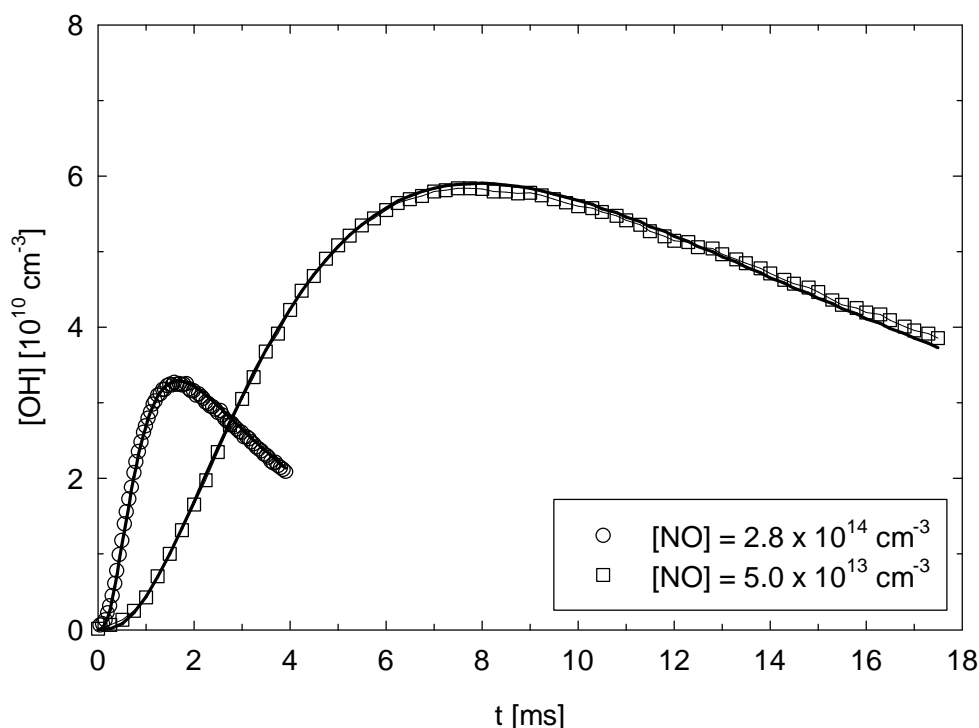


Abb. 3.2b: Nur OH-Profil. Vergleich zwischen Experiment und Simulation der Brommethanoxidation für zwei verschiedene NO-Konzentrationen. Experimentelle Bedingungen: $p = 50$ mbar, $T = 293$ K, $I_{ph} = 248$ nm, $[O_2] = 1.2 \times 10^{18}$ cm $^{-3}$, $[NO] = 5.0 \times 10^{13}$ cm $^{-3}$ (Quadrate) bzw. 2.8×10^{14} cm $^{-3}$ (Kreise), $[CH_3Br] = 5.0 \times 10^{14}$ cm $^{-3}$.

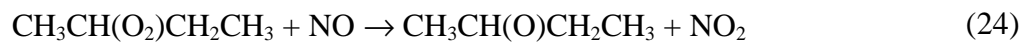
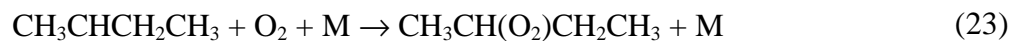
3 Analyse der zum Zerfall fähigen Radikalsysteme

Aufgrund der Tatsache, daß sowohl 2-Butoxy- als auch 3-Pentoxy-Radikale nicht über einen cyclischen, 6-gliedrigen Übergangszustand isomerisieren können und es sich bei beiden Radikalen um sekundäre Radikale handelt, kann erwartet werden, daß sich die beiden Oxidationsmechanismen sehr ähnlich sind. Deswegen sollen diese beiden Radikalsysteme in diesem Kapitel gemeinsam behandelt und diskutiert werden. Obwohl sich ein Großteil der folgenden Diskussion auf 2-Butoxy-Radikale bezieht, gelten die Ergebnisse der Sensitivitätstests ebenso für 3-Pentoxy-Radikale. Auf eventuelle Unterschiede wird ausdrücklich hingewiesen.

3.1 Sensitivitätstests

Die zur Beschreibung des 2-Butoxy- und des 3-Pentoxy-Radikalsystems verwendeten Mechanismen sind schematisch in den Abbildungen 3.3 und 3.4 sowie in den Tabellen A.2 und A.3 in Anhang A wiedergegeben. In den Abbildungen entspricht die Dicke der eingezeichneten Reaktionspfeile den relativen Flüssen innerhalb der verschiedenen Oxidationswege.

Die durch die Photolyse gebildeten 2-Butyl-Radikale lagern in einer schnellen Reaktion zunächst Sauerstoff an, wobei ein 2-Butylperoxy-Radikal entsteht. Die sich anschließende Reaktion mit NO besitzt zwei Kanäle: Es kann entweder zur Bildung von 2-Butoxy-Radikalen und NO₂ oder zur Addition des NO an das Peroxy-Radikal kommen. Letztere Reaktion ist aufgrund einer deutlich kleineren Geschwindigkeitskonstante gegenüber der NO/NO₂-Konversion langsamer.



Neben der Reaktion mit Sauerstoff steht beiden Alkoxy-Radikalsystemen nur noch der unimolekulare Zerfall offen. Während die Sauerstoffreaktion von 2-Butoxy-Radikalen Butanon und HO₂ ergibt, entsteht im Fall der 3-Pentoxy-Radikale 3-Pentanon als Keton. Beide Ketone sind auf der Zeitbasis der hier vorgestellten Experimente stabil, so daß sie an keinen weiteren Reaktionen teilnehmen. Demgegenüber reagiert HO₂ mit NO unter Bildung von OH-Radikalen und NO₂:



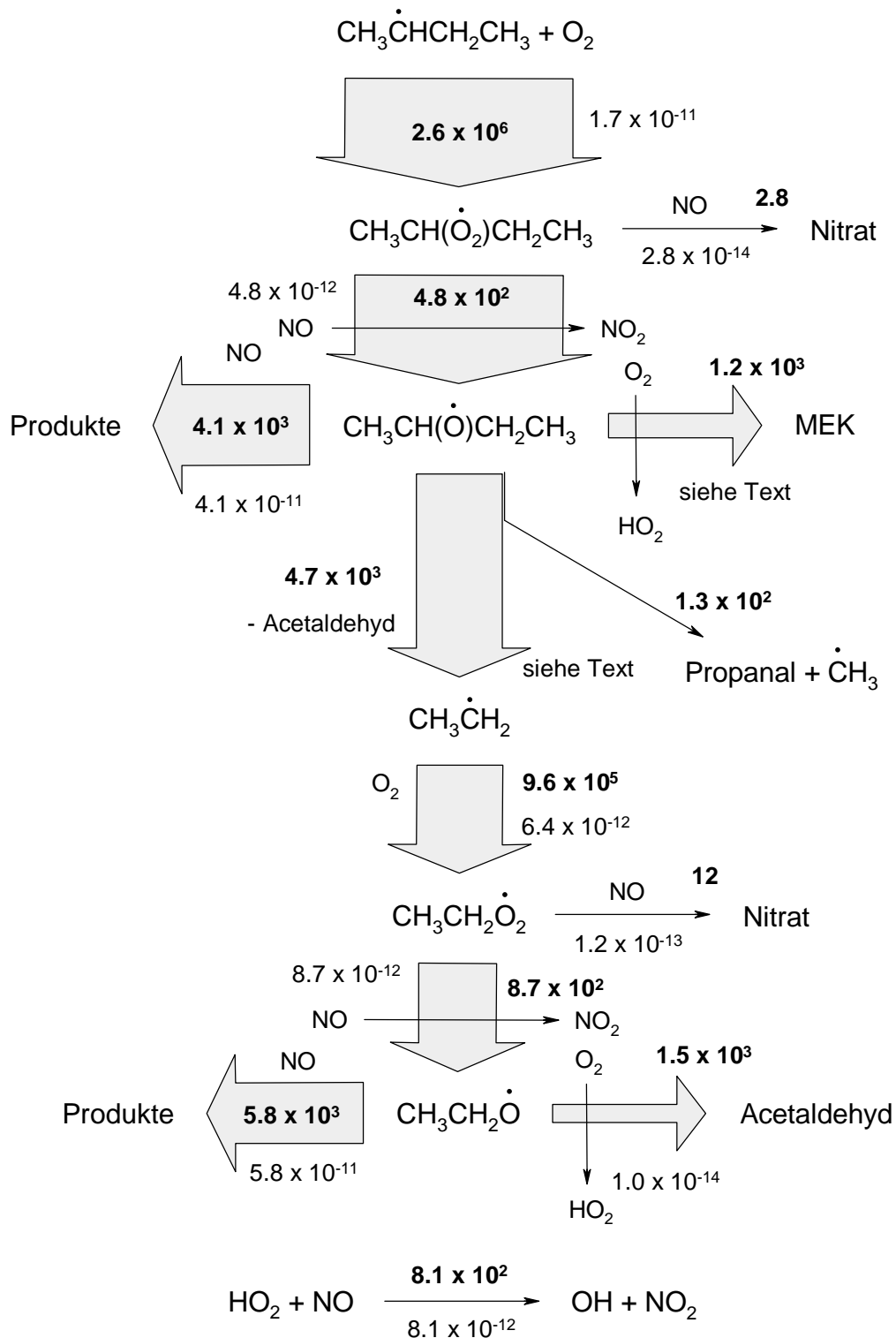


Abb. 3.3: Graphische Darstellung des zur Simulation der 2-Butyloxyoxidation verwendeten Mechanismus und der entsprechenden Flüsse (fett) in $[\text{s}^{-1}]$. Die Dicke der eingezeichneten Reaktionspfeile entspricht den relativen Umsätzen innerhalb des Reaktionssystems. Die angegebenen Geschwindigkeitskonstanten (normal) sind DEMORE et al., 1997, und ATKINSON et al., 1997, entnommen. Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung in $[\text{s}^{-1}]$, solche zweiter Ordnung in $[\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$. $[\text{O}_2] = 1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $[\text{NO}] = 1.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $k_{26} = 8 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $k_{27} = 4.7 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ (siehe Text).

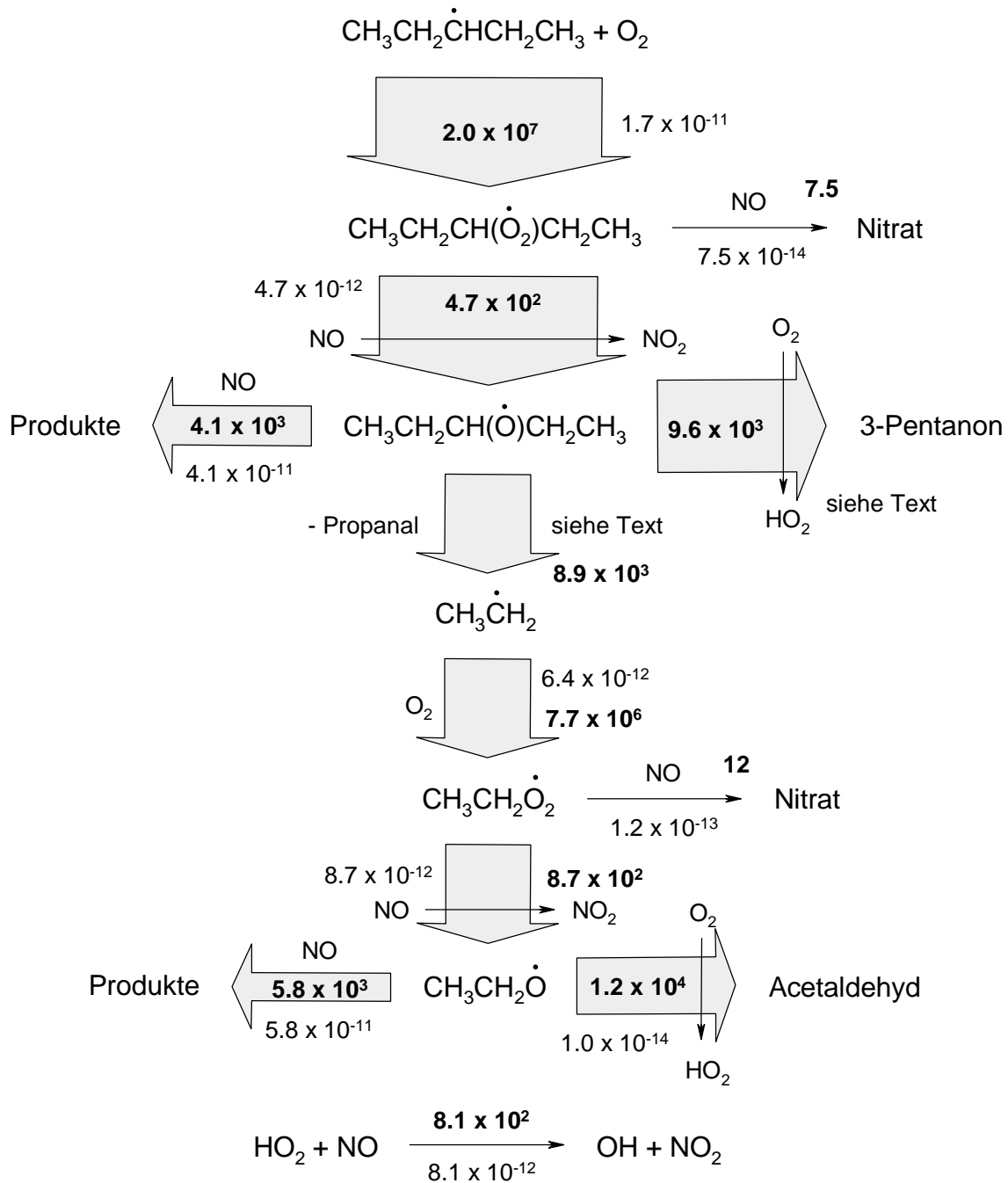


Abb. 3.4: Graphische Darstellung des zur Simulation der 3-Pentyloxidation verwendeten Mechanismus und der entsprechenden Flüsse (fett) in $[\text{s}^{-1}]$. Die Dicke der eingezeichneten Reaktionspfeile entspricht den relativen Umsätzen innerhalb des Reaktionssystems. Die angegebenen Geschwindigkeitskonstanten (normal) sind DEMORE et al., 1997, und ATKINSON et al., 1997, entnommen. Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung in $[\text{s}^{-1}]$, solcher zweiter Ordnung in $[\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$. $[\text{O}_2] = 1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $[\text{NO}] = 1.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $k_{40} = 8 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $k_{41} = 8.9 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ (siehe Text).

Die Zerfallsreaktionen von 2-Butoxy- und 3-Pentoxy-Radikalen unterscheiden sich, was die Produkte angeht, lediglich im entstehenden Aldehyd. So liefert der Hauptzerfallskanal

von 2-Butoxy-Radikalen Acetaldehyd, der von 3-Pentoxy-Radikalen dagegen Propionaldehyd. Das radikalische Fragment ist jedoch in beiden Fällen ein Ethyl-Radikal. Wie auch die im Zuge der Sauerstoffreaktion gebildeten Ketone sind beide Aldehyde auf der Zeitbasis der Experimente stabil. Das entstehende Ethyl-Radikal wird dagegen sofort weiteroxidiert, d.h. es lagert Sauerstoff an und reagiert erneut mit NO zu Ethoxy-Radikalen und NO₂, ähnlich wie dies weiter oben für 2-Butyl-Radikale beschrieben wurde.

Für die Durchführung der Sensitivitätstests ist es erforderlich, wenigstens näherungsweise, die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion mit Sauerstoff und des Zerfalls zu kennen. Für die O₂-Reaktion kann für alle sekundären Alkoxy-Radikale ein Wert von $8 \times 10^{15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ abgeschätzt werden (ATKINSON, 1997b). Demgegenüber gestaltet sich die Abschätzung der Zerfallsgeschwindigkeitskonstante schwieriger, da die für den 2-Butoxy-Zerfall aus der Literatur bekannten Werte (BATT und MCCULLOCH, 1976, CARTER et al., 1979, COX et al., 1981, ATKINSON, 1997b) sämtlich bei einem Druck von etwa 1000 mbar gemessen wurden, während die hier vorgestellten Experimente bei einem Gesamtdruck von 50 mbar durchgeführt wurden und zu erwarten ist, daß die Zerfallskonstante druckabhängig ist. Untersuchungen zum unimolekularen Zerfall von 3-Pentoxy-Radikalen, die eine absolute Geschwindigkeitskonstante geliefert haben, sind in der Literatur bisher nicht beschrieben worden, so daß Näherungswerte für dieses Radikalsystem überhaupt nicht zur Verfügung stehen. An dieser Stelle wird daher auf eine jüngst durchgeführte kombinierte *ab initio*/RRKM-Untersuchung unimolekularer Reaktionen von primären und sekundären C₂- bis C₅-Alkoxy-Radikalen (SOMNITZ, 1999) zurückgegriffen. Diese theoretische Studie liefert eine Zerfallsgeschwindigkeitskonstante bei 290 K und 50 mbar für 2-Butoxy-Radikale von $k_{27} = 4.7 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ und für 3-Pentoxy-Radikale von $k_{41} = 8.9 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$.

Neben dem oben erwähnten Hauptzerfallskanal können 2-Butoxy-Radikale, da sie nicht symmetrisch bezüglich des radikalischen Zentrums sind, im Prinzip auch in Propanal und Methyl-Radikale zerfallen. Für diese Reaktion ist bei 298 K und 1000 mbar eine Geschwindigkeitskonstante von 130 s^{-1} bekannt (DREW et al., 1985). Auch diese Geschwindigkeitskonstante ist druckabhängig und wird sich bei einem Druck von 50 mbar signifikant verlangsamen. Verglichen mit den übrigen Reaktionen, die 2-Butoxy-Radikale zeigen können, wurde dieser Zerfallskanal daher als zu langsam erachtet und in den durchgeführten Simulationsrechnungen,

weder in den Sensitivitätstests noch in den Simulationen zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der 2-Butoxy-Radikalreaktionen, nicht berücksichtigt.

Ein Blick auf die Abbildungen 3.3 und 3.4 verdeutlicht, daß 2-Butoxy- und 3-Pentoxy-Radikale unter den hier vorgestellten experimentellen Bedingungen, d.h. relativ hohen NO-Konzentrationen, neben den bisher erwähnten beiden Reaktionsmöglichkeiten auch eine Reaktion mit NO eingehen können. Diese Reaktion besitzt ihrerseits zwei Kanäle. Es kann zu einer H-Abstraktion unter Bildung eines Ketons und HNO kommen, oder es erfolgt eine NO-Addition, wodurch 2-Butyl- bzw. 3-Pentylnitrit entsteht. Da beide Prozesse für die numerische Behandlung der Radikalsysteme keine Bedeutung besitzen, wurden die beiden NO-Reaktionen zu einer einzigen Reaktion zusammengefaßt. Die in den Abbildungen 3.3 und 3.4 bzw. den Tabellen A.2 und A.3 angeführten Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von 2-Butoxy- und 3-Pentoxy-Radikalen mit NO stellen dementsprechend jeweils die Summe der beiden Einzelkanäle dar (ATKINSON et al., 1997).

Im folgenden soll die Sensitivität der simulierten Konzentrations-Zeit-Profile bezüglich der Geschwindigkeitskonstante der Sauerstoffreaktion und der Zerfallskonstante für beide Radikalsysteme getestet werden. Für die Sensitivitätstests sind die in der Unterschrift zu Abbildung 3.3 angegebenen Konzentrationen und Geschwindigkeitskonstanten angenommen worden.

3.1.1 Reaktion mit Sauerstoff

Die Abhängigkeit der Simulation von k_{26} , der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von 2-Butoxy-Radikalen mit O_2



wurde dadurch untersucht, daß k_{26} in einem Bereich von null bis $2.5 \times 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ variiert, wobei das Intervall so gewählt wurde, daß der zu erwartende Wert von $8 \times 10^{15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ sowohl nach oben als auch nach unten deutlich überschritten wurde. Die sich daraus ergebenden

Änderungen in der absoluten Ausbeute von NO_2 und OH sowie in der zeitlichen Entwicklung der Profile, sind in Abbildung 3.5 dargestellt.

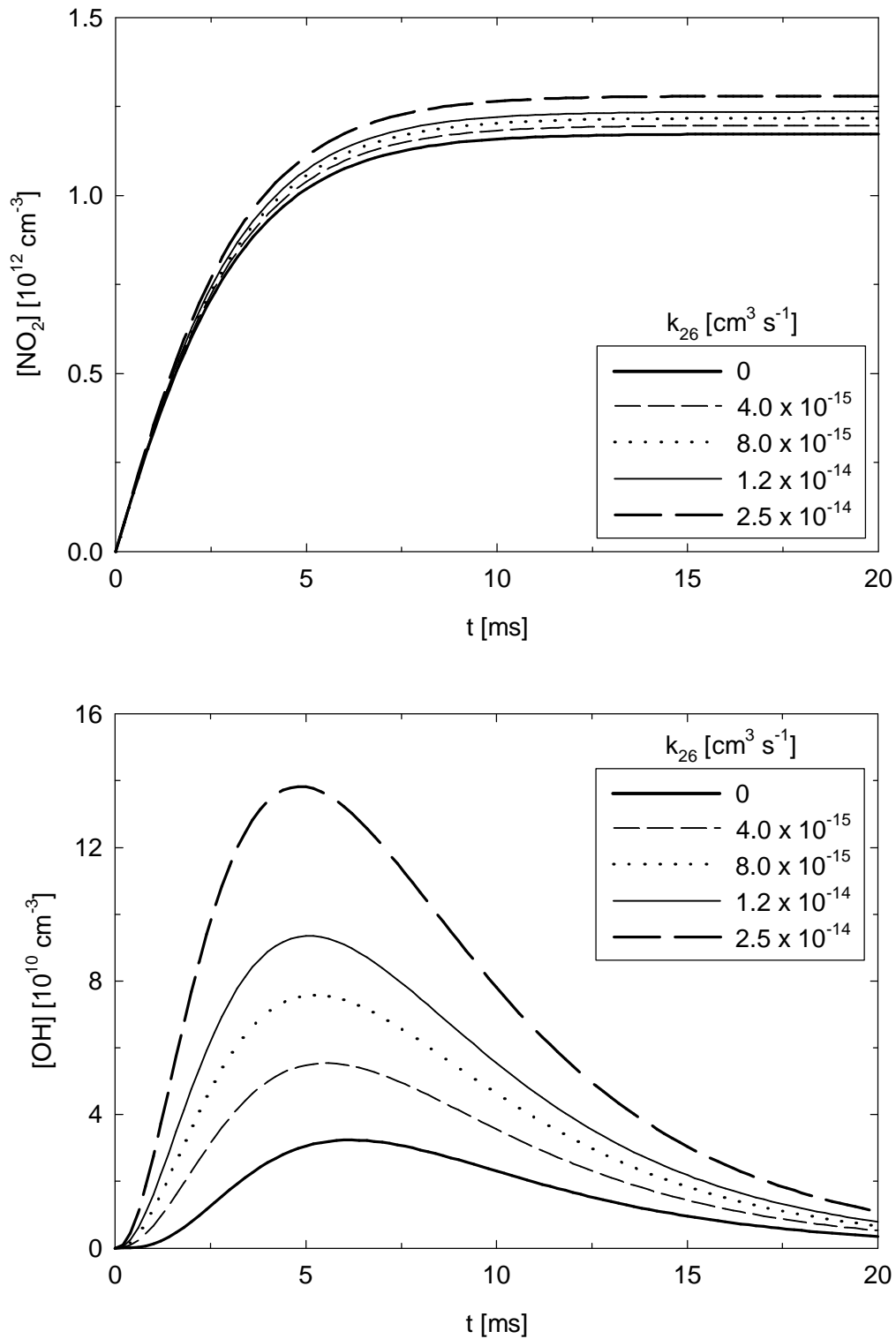


Abb. 3.5: Sensitivität der simulierten Profile bezüglich k_{26} , der Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion von 2-Butoxy-Radikalen mit Sauerstoff: $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Butanon} + \text{HO}_2$.

Die Abbildung verdeutlicht, daß sich signifikante Änderungen der absoluten Konzentration lediglich im OH-Profil, jedoch nicht im NO-Profil ergeben. Die geringen Änderungen im NO₂-Profil sind zu klein, als daß sie in einem tatsächlich gemessenen und damit mit einem Rauschen versehenen Profil erkannt werden könnten (vgl. Abbildung 2.10 oberes Diagramm). Es folgt daher sofort, daß Informationen k₂₆ betreffend nicht aus dem NO₂-Profil entnommen werden können. Einzige Informationsquelle bezüglich k₆ ist das OH-Profil.

Unter den gewählten Konzentrationsbedingungen und unter Verwendung der abgeschätzten Geschwindigkeitskonstante besitzt die Reaktion mit Sauerstoff eine Rate von ca. 1.2 x 10³ s⁻¹. Die dominierenden Reaktionen sind somit die Umsetzung mit NO, die eine Reaktionsrate von 4.1 x 10³ s⁻¹ aufweist, und der Zerfall mit einer unimolekularen Geschwindigkeitskonstante von 4.7 x 10³ s⁻¹. Das Verhältnis dieser Reaktionsraten beträgt:

$$\frac{k_{27} + k_{28} \cdot [\text{NO}]}{k_{26} \cdot [\text{O}_2]} = 7.3$$

Dies ist Ausdruck der Tatsache, daß die Sauerstoffreaktion nur eine untergeordnete Rolle spielt, wie dies auch Abbildung 3.3 entnommen werden kann. Als unmittelbare Folge ergibt sich, daß die im Zuge des O₂-Reaktionskanals über Reaktion (26), gefolgt von Reaktion (17)



gebildete Menge an NO₂ nur gering sein kann. Der weitaus größte Anteil des gebildeten NO₂ muß folglich über die Konversion von Peroxy-Radikalen in Oxy-Radikale (Peroxy/Oxy-Konversionen) erzeugt werden.



Für diese ist die NO_2 -Bildung von k_{26} unabhängig.

Betrachtet man Abbildung 3.5 näher, erkennt man, daß k_{26} nicht nur Auswirkungen auf die maximale OH-Konzentration, $[\text{OH}]_{\text{max}}$, sondern auch auf die zeitliche Lage des Maximums, $t_{[\text{OH}]_{\text{max}}}$, hat. $t_{[\text{OH}]_{\text{max}}}$ wird mit steigendem k_{26} leicht zu kürzeren Reaktionszeiten hin verschoben. Dies läßt sich erneut aus der untergeordneten Rolle der Sauerstoffreaktion erklären. Die zur Simulation herangezogenen Konzentrationen ergeben Verzweungsverhältnisse für die 2-Butoxy-Radikalreaktionen von 0.46 für den Zerfall, 0.12 für die Q-Reaktion und 0.42 für die Reaktion mit NO. Da der Zerfallskanal 46% des gesamten 2-Butoxy-Verlustes beträgt, beeinflussen die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte dieses Kanals ebenfalls den Anstieg des OH-Profils. Die Konsequenz daraus ist, daß der Anstieg des OH-Profils sowohl durch die Q-Reaktion von 2-Butoxy-Radikalen als auch durch die Peroxy/Oxy-Konversionen bestimmt wird. Will man die Peroxy/Oxy-Konversionen beschleunigen, um damit die Sensitivität des OH-Anstiegs bezüglich k_{26} zu erhöhen, muß, bei gegebenen übrigen Parametern, die NO-Konzentration erhöht werden. In dem Maße, wie die Peroxy/Oxy-Konversionen durch eine Erhöhung von $[\text{NO}]$ beschleunigt werden, steigt jedoch auch der relative Anteil der kettenabbrechenden NO-Reaktion von 2-Butoxy-Radikalen. Folglich muß $[\text{OH}]_{\text{max}}$ ebenfalls stark von der NO-Konzentration beeinflusst werden und zwar derart, daß $[\text{OH}]_{\text{max}}$ mit steigender $[\text{NO}]$ abnehmen muß. Ein derartiges Verhalten konnte tatsächlich sowohl theoretisch als auch experimentell beobachtet werden.

In Abbildung 3.6 sind simulierte OH-Profile unter Variation von $[\text{NO}]$ aufgeführt. Deutlich ist die erwähnte Abhängigkeit von $[\text{OH}]_{\text{max}}$ von der NO-Konzentration zu erkennen. Einen experimentellen Beweis für dieses Verhalten zeigt Abbildung 3.2 für das sich in dieser Hinsicht qualitativ völlig analog verhaltende Methoxy-Radikalsystem. Auch hier sinkt $[\text{OH}]_{\text{max}}$ mit steigender NO-Konzentration.

Allgemein kann damit festgehalten werden, daß bei allen Reaktionssystemen, bei denen ein erheblicher Teil der Alkoxy-Radikale mit NO unter Kettenabbruch reagiert, $[\text{OH}]_{\text{max}}$ umgekehrt proportional zur NO-Konzentration ist. Dies gilt in besonderer Weise für die Systeme, bei denen das Verzweungsverhältnis der Sauerstoffreaktion kleiner als das der Reaktion mit NO ist. Dieses Verhalten findet sich ausschließlich bei 2-Butoxy- und 3-Pentoxy-Radikalen, wie die Diskussion der Radikalsysteme, die der Isomerisierung unterliegen, zeigen wird (Kapitel 4).

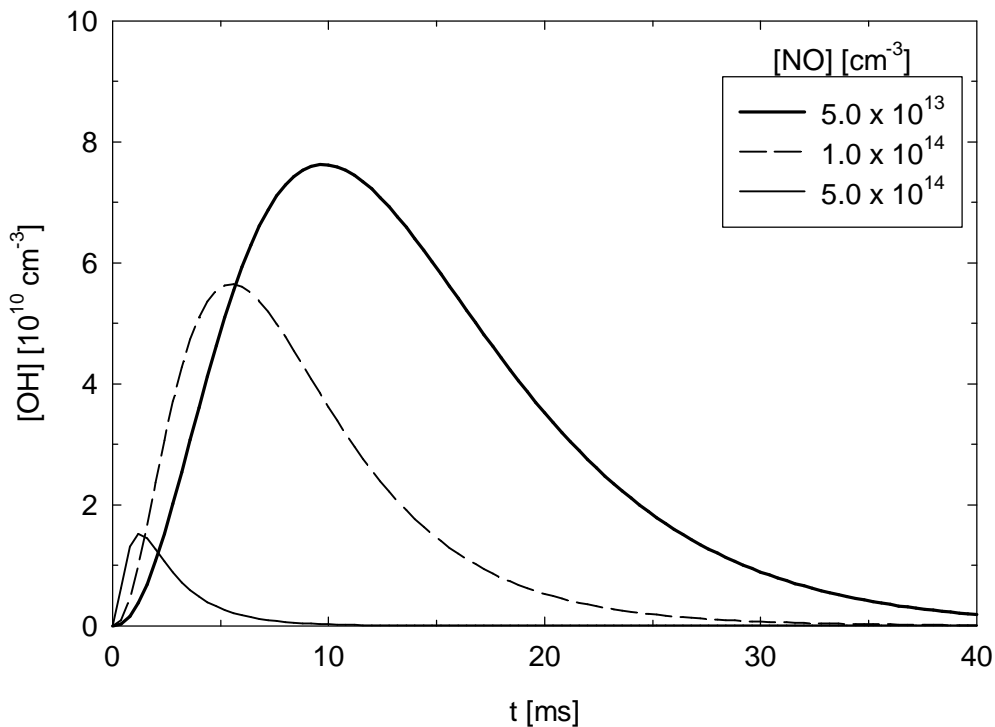


Abb. 3.6: Simulierte OH-Profile für verschiedene NO-Konzentrationen bei der 2-Brombutanoxidation.

Eine Konsequenz des sinkenden $[\text{OH}]_{\text{max}}$ mit steigender $[\text{NO}]$ ist, daß die NO-Konzentration möglichst gering gehalten werden muß, damit ausreichend große OH-Profile erhalten werden können. Hier ist ein gutes S/N-Verhältnis also der zusätzlichen Information über k_6 vorzuziehen. Es geht damit ein Teil der potentiell verfügbaren Information über k_6 verloren, denn der Anstieg des OH-Profils kann nun nicht mehr zur Bestimmung von k_6 herangezogen werden, da er sowohl die O_2 -Reaktion als auch die Peroxy/Oxy-Konversionen widerspiegelt. Trotzdem beeinflußt k_{26} $[\text{OH}]_{\text{max}}$ in signifikanter Weise, so daß das Maximum des OH-Profils zur Bestimmung von k_{26} verwendet werden kann.

Nachdem mit Hilfe des in Tabelle A.2 und in Abbildung 3.3 gezeigten Simulationsmechanismus die Faktoren, die den Anstieg und das Maximum des OH-Profils beeinflussen, identifiziert worden sind, soll abschließend der Abfall des OH-Profils diskutiert werden. Der Mechanismus beinhaltet fünf OH verbrauchende Reaktionen. Von diesen besitzen die Reaktion von OH-Radikalen mit dem Radikalvorläufer, in diesem Fall also 2-Brombutan, und mit NO ähnliche Raten, so daß sie gleichermaßen den Verbrauch von OH steuern.

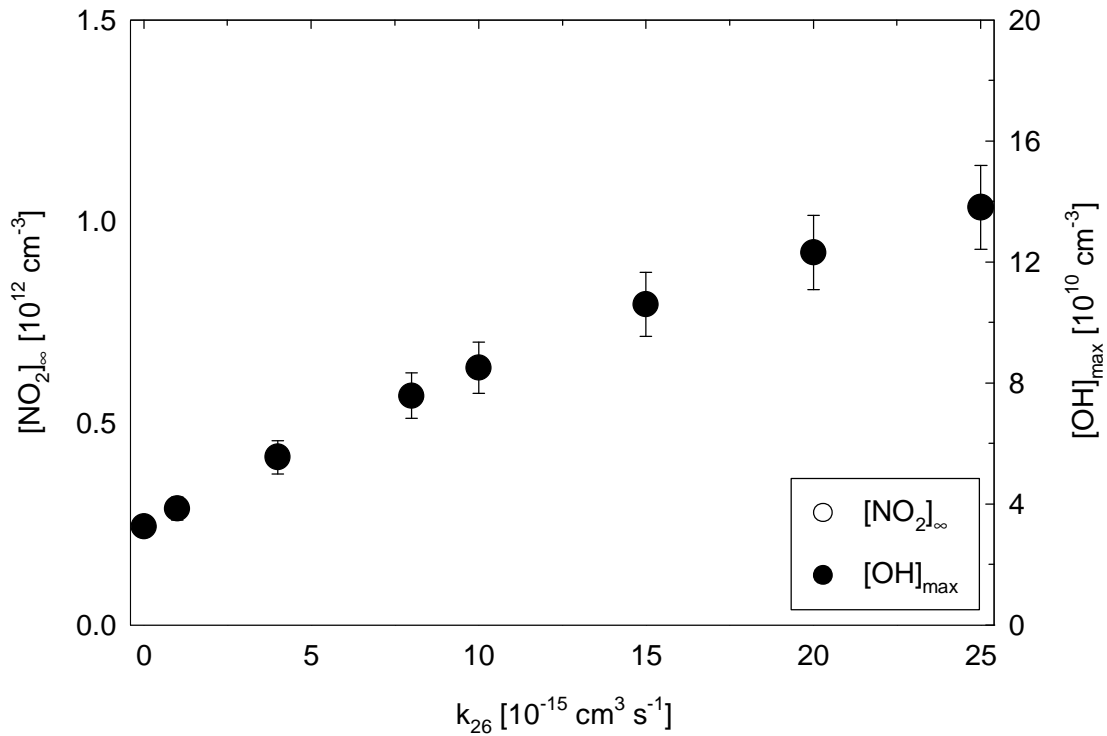
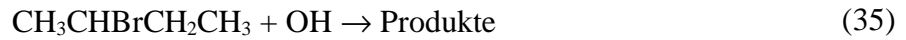


Abb. 3.7: Empfindlichkeit der simulierten Profile bezüglich k_6 , der Geschwindigkeitskonstante der Sauerstoffreaktion von 2-Butoxy-Radikalen: $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Butanon} + \text{HO}_2$. Aufgetragen sind $[\text{NO}_2]_{\infty}$ und $[\text{OH}]_{\text{max}}$ als Funktion von k_{26} .

Eine Abschätzung des relativen Fehlers von k_6 kann dadurch erfolgen, daß in einem Diagramm die sich ergebenden Änderungen in den beiden Profilen gegen den zugehörigen Wert für k_{26} aufgetragen werden. Die Änderungen in den Profilen werden dabei durch die sich ergebende NO_2 -Konzentration bei unendlicher Reaktionszeit, $[\text{NO}_2]_{\infty}$, und durch $[\text{OH}]_{\text{max}}$ repräsentiert. Ein solches Diagramm ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Die in das Diagramm eingezeichneten Fehlerbalken deuten die etwa 10% Meßungenauigkeit der NO_2 - und OH -Nachweissysteme an. Zwar steigt $[\text{OH}]_{\text{max}}$ mit zunehmendem k_{26} signifikant an, doch sind die sich ergebenden Änderungen, sofern k_{26} um seinen erwarteten Wert von etwa $8 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ variiert wird, nur geringfügig größer als die Meßungenauigkeit des OH -Nachweissystems. Daher muß

der relative Fehler von k_{26} zu 25% angesetzt werden. Ein völlig analoges Verhalten findet sich für die Geschwindigkeitskonstante der Sauerstoffreaktion von 3-Pentoxy-Radikalen, k_{40} . Hier sind die sich ergebenden Änderungen von k_{40} in Abhängigkeit von $[\text{NO}_2]_{\infty}$ jedoch etwas geringer als im Fall von k_{26} , so daß ein entsprechend größerer relativer Fehler angenommen werden muß. Dieser wird daher zu 50% abgeschätzt.

3.1.2 Unimolekularer Zerfall

Auf ähnliche Weise wie für k_{26} oben beschrieben, wurde die Sensitivität der Profile bezüglich k_{27} , der Geschwindigkeitskonstante des thermischen Zerfalls von 2-Butoxy-Radikalen, getestet.



Erneut wurden mittels des in Tabelle A.2 aufgeführten Mechanismus NO_2 - und OH -Profile errechnet, wobei k_{27} in einem Bereich von null bis $1.0 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ variiert wurde. Die erhaltenen Profile sind in Abbildung 3.8 auf Seite 66 dargestellt.

Im Gegensatz zu k_{26} , zeigt das NO_2 -Profil deutliche Änderungen, wenn k_{27} um seinen erwarteten Wert von $4.7 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ variiert wird. Diese Änderungen sind so groß, daß sie auch in einem gemessenen Profil wiederzufinden sind. Im OH -Profil ergeben sich zwar auch Änderungen, sowohl von $[\text{OH}]_{\text{max}}$ als auch von $t_{[\text{OH}]_{\text{max}}}$, diese sind jedoch weit geringer als im Falle der Variation von k_{26} . Da das NO_2 -Profil nicht zur Bestimmung von k_{26} verwendet werden kann, kann mit seiner Hilfe k_{27} ermittelt werden. Die Strategie zur Bestimmung der beiden zu untersuchenden Geschwindigkeitskonstanten ist demnach zunächst k_{27} anhand des NO_2 -Profils festzulegen und anschließend k_{26} an das OH -Profil anzupassen.

In Abbildung 3.9 auf Seite 67 ist die Abhängigkeit von $[\text{NO}_2]_{\infty}$ und $[\text{OH}]_{\text{max}}$ von k_{27} wiedergegeben. Man erkennt, daß $[\text{NO}_2]_{\infty}$ zunächst mit steigendem k_{27} größer wird. Jedoch nähert es sich dabei einem konstanten Wert, den es ab $k_{27} \approx 2 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ erreicht. Aufgrund geringfügig anderer Konzentrationsbedingungen, die für die Sensitivitätstests des 3-Pentoxy-Radikalsystems angenommen worden sind, sowie geringer Unterschiede in den verwendeten Ge

schwindigkeitskonstanten, erreicht k_{41} , die Zerfallskonstante von 3-Pentoxy-Radikalen, den Grenzwert von $[\text{NO}_2]_\infty$ bei etwa $5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$.

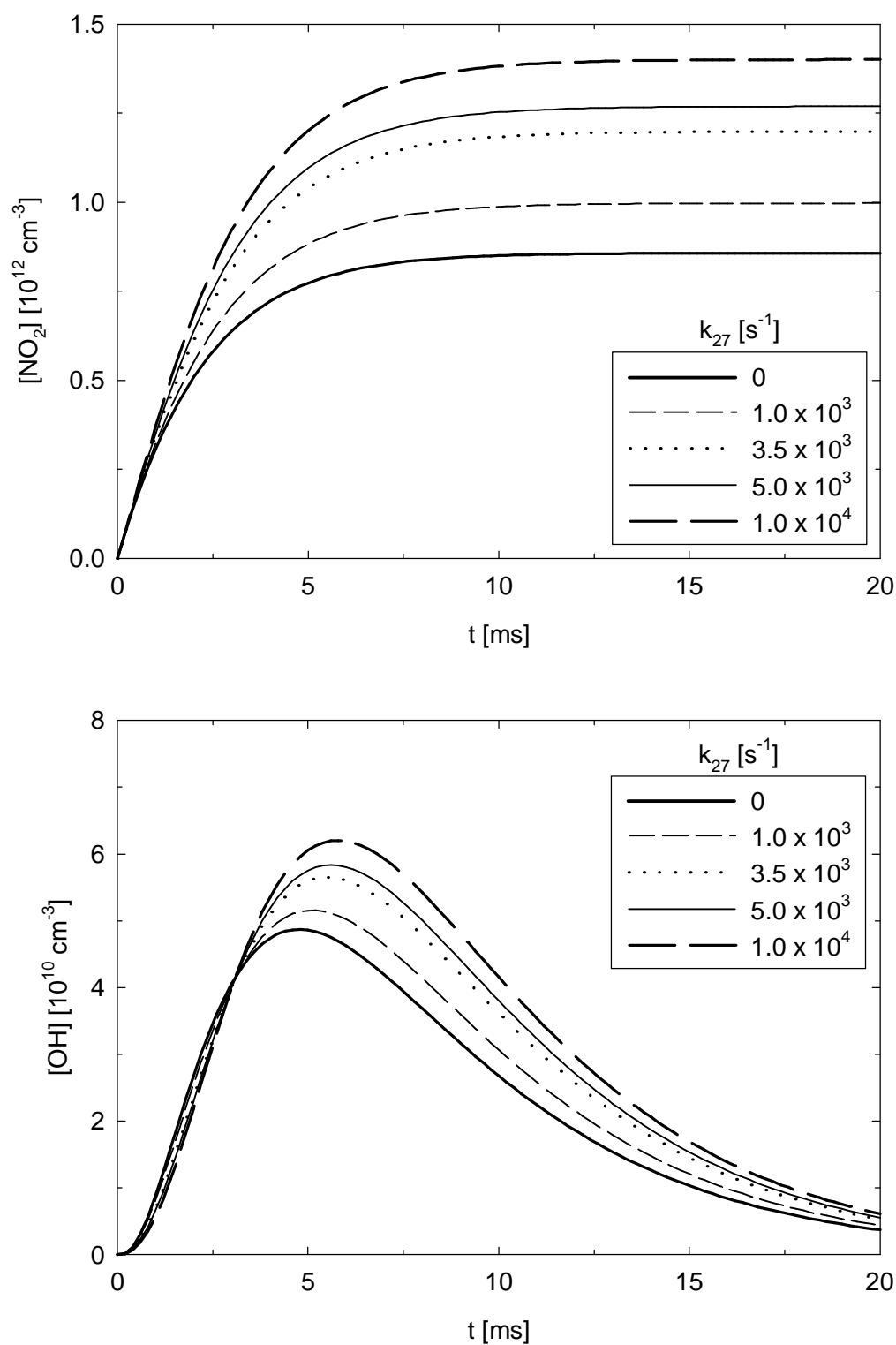


Abb. 3.8: Sensitivität der simulierten Profile bezüglich k_{27} , der Zerfallsgeschwindigkeitskonstante von 2-Butoxy-Radikalen: $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{M} \rightarrow \text{Acetaldehyd} + \text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{M}$.

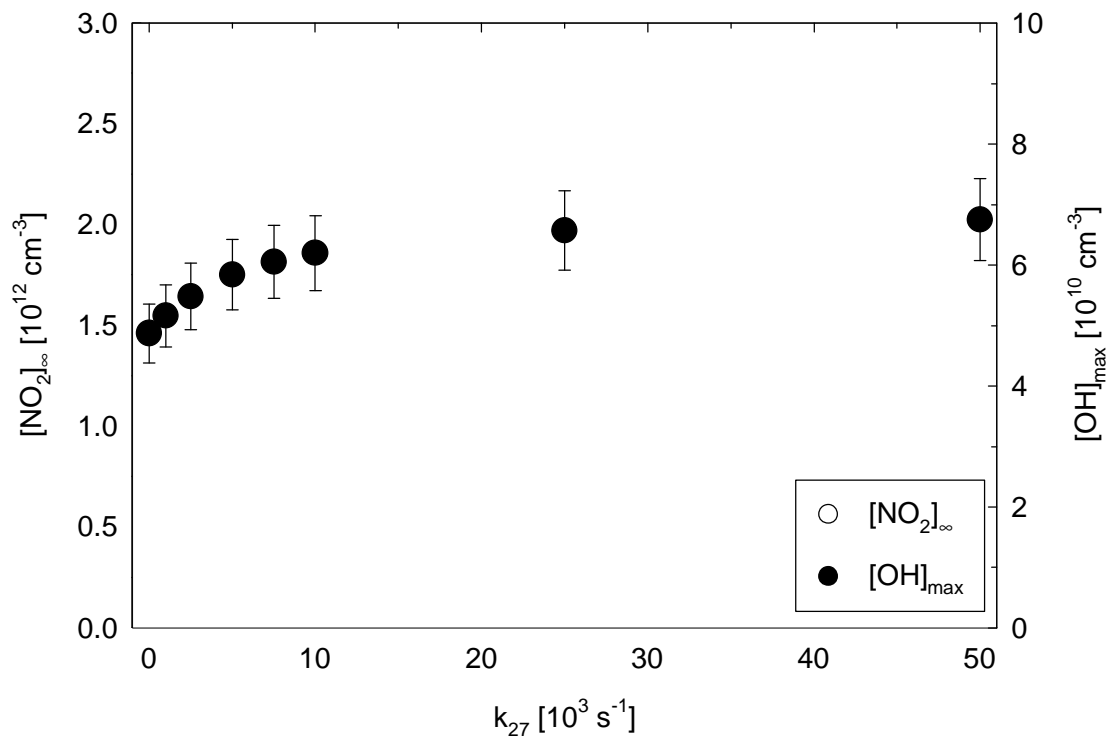


Abb. 3.9: Empfindlichkeit der simulierten Profile bezüglich k_{27} , der Zerfallskonstante von 2-Butoxy-Radikalen: $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{M} \rightarrow \text{Acetaldehyd} + \text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{M}$. Aufgetragen sind $[\text{NO}_2]_{\infty}$ und $[\text{OH}]_{\text{max}}$ als Funktion von k_{27} .

Auch für $[\text{OH}]_{\text{max}}$ kann eine ähnliche Annäherung an einen Grenzwert beobachtet werden. Dieses Verhalten kann erneut mit dem in Tabelle A.2 aufgeführten Mechanismus erläutert werden. Solange die Geschwindigkeit des Zerfalls in etwa die gleiche Größenordnung wie die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte, also die Peroxy/Oxy-Konversionen, aufweist, ist die Sensitivität des NO_2 -Profils bezüglich k_{27} groß, denn mit steigendem k_{27} steigt auch die über die Reaktionen (30), (32) und (17) gebildete Menge an NO_2 .



Wird k_{27} schließlich so groß, daß es nicht mehr annähernd geschwindigkeitsbestimmend wirkt, verbleiben nur die im Zuge des Zerfallskanals auftretenden Peroxy/Oxy-Konversionen als geschwindigkeitsbestimmende Schritte und die Sensitivität des NO_2 -Profils bezüglich k_{27} verringert sich bzw. verschwindet gänzlich. Da der relative Fehler von k_{27} eine direkte Funktion der sich ergebenden Änderungen im NO_2 -Profil ist, wird dieser Fehler für kleine Werte von k_{27} ebenfalls klein und umgekehrt. Sollte k_{27} einen Wert von etwa $2 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ (s. Abbildung 3.9) erreichen oder überschreiten, kann kein absoluter Wert für k_{27} mehr angegeben werden, da in diesem Bereich das NO_2 -Profil keine Sensitivität bezüglich k_{27} mehr aufweist. Für k_{41} gilt dementsprechend, daß keine Aussagen mehr gemacht werden können, wenn es einen Wert von ca. $5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ überschreiten sollte. Allerdings liegen die erwarteten Zerfallskonstanten mit $4.7 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ für 2-Butoxy-Radikale und $8.9 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ für 3-Pentoxy-Radikale deutlich unter diesen „Sensitivitätsgrenzwerten“, so daß mit großer Wahrscheinlichkeit absolute Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten aus den NO_2 -Profilen erhalten werden können.

Damit ist bisher geklärt, welche Reaktionen und Geschwindigkeitskonstanten $[\text{NO}]_\infty$ beeinflussen. Entgegen dem OH-Profil weist das NO_2 -Profil kein Maximum der Konzentration auf, da NO_2 auf der Zeitbasis der in dieser Arbeit vorgestellten Experimente ein stabiles Endprodukt darstellt. Neben $[\text{NO}_2]_\infty$ verbleibt als weitere charakteristische Region des Profils mit lediglich sein Anstieg. Dieser wird vollständig durch die im Mechanismus enthaltenen Peroxy/Oxy-Konversionen kontrolliert. Wie auch beim OH-Anstieg spiegelt dieser Teil des NO_2 -Profils Prozesse wieder, die nicht zur Bestimmung der interessierenden Geschwindigkeitskonstante herangezogen werden können.

Die aus Abbildung 3.9 zu ersiehenden Änderungen von $[\text{NO}]_\infty$ bei Variation von k_{27} liegen, anders als dies für $[\text{OH}]_{\text{max}}$ als Funktion von k_{26} der Fall ist, jedoch in derselben Größenordnung wie die 10% Meßungenauigkeiten des NO_2 -Nachweises. Aus diesem Grund muß für k_{27} ein relativer Fehler von 50% hingenommen werden. Dies gilt uneingeschränkt auch für k_{41} .

3.1.3 Aussehen der Profile und zugeordnete Prozesse

Die Diskussion der Sensitivität beider Profile in bezug auf die Geschwindigkeitskonstanten der O_2 -Reaktionen (k_{26} und k_{40}) sowie auf die Zerfallskonstanten (k_{27} und k_{41}) kann dahingehend

zusammengefaßt werden, daß den charakteristischen Bereichen und Größen der Profile die sie beeinflussenden Reaktionen zugeordnet werden können.

- **Anstieg des OH-Profils:** O₂-Reaktion der Alkoxy-Radikale und Peroxy/Oxy-Konversionen im Zuge des Zerfallskanals.
- **[OH]_{max}:** O₂-Reaktion und, in geringerem Maße, Zerfall der Alkoxy-Radikale.
- **Abfall des OH-Profils:** Reaktion von OH-Radikalen mit dem Radikalvorläufer (2-Brombutan oder 3-Brompentan) und NO.
- **Anstieg des NO₂-Profils:** Peroxy/Oxy-Konversionen.
- **[NO₂]_∞:** Zerfall für $k_{27} \leq 2 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ bzw. $k_{41} \leq 5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ oder Peroxy/Oxy-Konversionen für $k_{27} > 2 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ bzw. $k_{41} > 5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$.

3.2 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten

Nachdem die Sensitivitätstests des vorherigen Kapitels gezeigt haben, daß eine quantitative Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten sowohl für die Sauerstoffreaktionen (k_6 und k_{40}) als auch für die Zerfallsreaktionen (k_{27} und k_{41}) aus experimentell gemessenen Konzentrations-Zeit-Profilen erarbeitet werden können, wurde für beide Radikalsysteme eine Reihe von Experimenten durchgeführt. Alle Messungen erfolgten bei einer Temperatur von $T = 293 \text{ K}$ und einem Gesamtdruck von $p = 50 \text{ mbar}$ sowie bei einer Photolysewellenlänge von $I_{ph} = 248 \text{ nm}$. Bei allen Experimenten, auch den im folgenden Kapitel 4 beschriebenen, wurde außerdem mit Hilfe der in den Reaktor eingekoppelten Excimer-Laserenergie die photolytisch gebildete Menge an Alkyl-Radikalen abgeschätzt. Typischerweise eingestellte Konzentrationen bei den Untersuchungen der 2-Butoxy- und 3-Pentoxo-Radikale waren: $[\text{N}_2] = (0 - 1.2) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $[\text{O}_2] = (0.08 - 1.2) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $[\text{NO}] = (1.0 - 5.0) \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $[\text{2-Brombutan}] = (1.0 - 8.0) \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $[\text{3-Brompentan}] = 1.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

Mit Hilfe des Iterationsprogramms FACSIMILE und der bisher diskutierten Mechanismen wurden die Reaktionssysteme anschließend numerisch simuliert. Dabei wurden k_6 und k_{27} bzw. k_{40} und k_{41} solange variiert, bis die simulierten Profile optimal an die gemessenen ange-

paßt waren. Einen typischen Vergleich zwischen simulierten und gemessenen Konzentrationen-Profilen zeigen die Abbildungen 3.10 und 3.11.

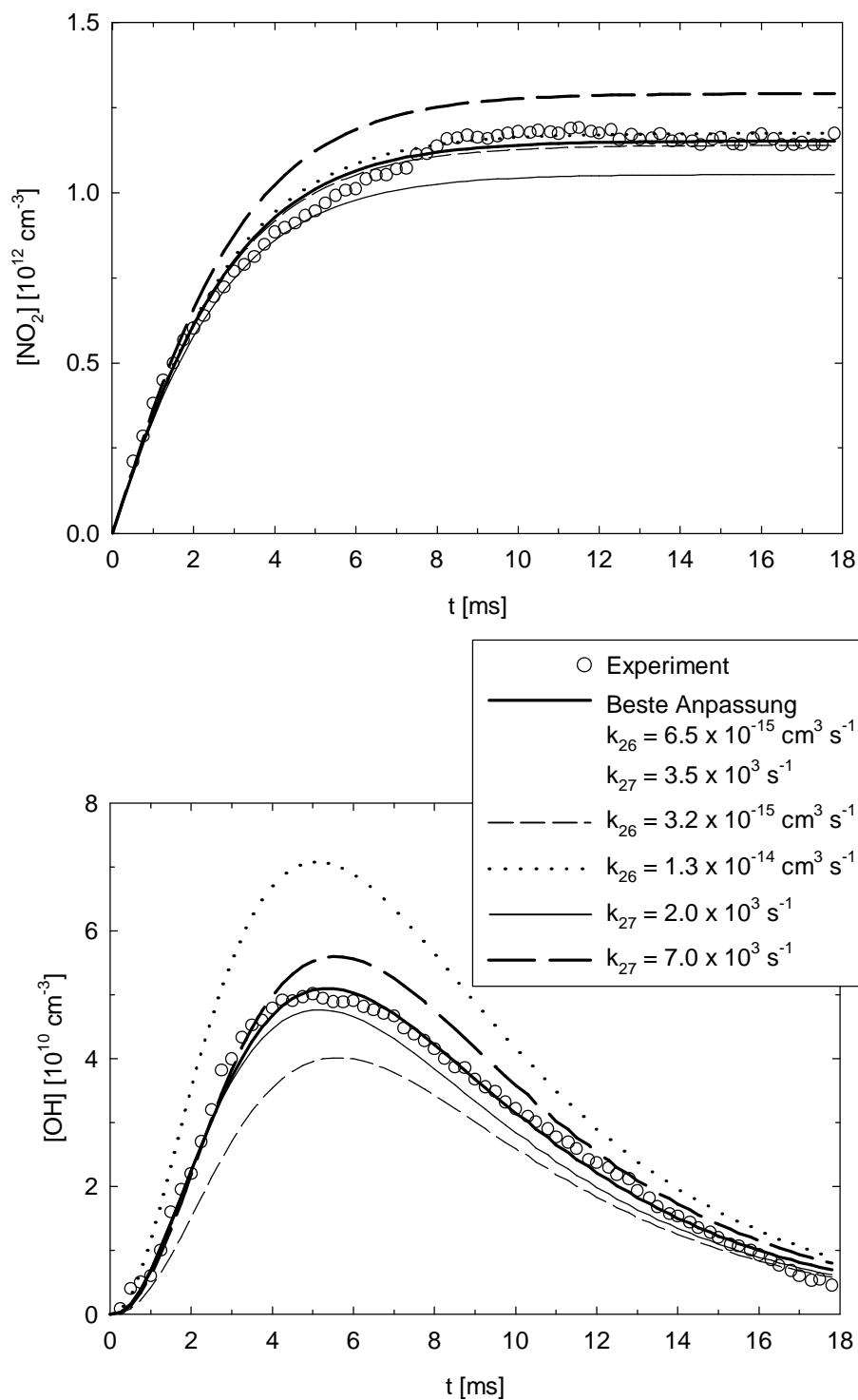


Abb. 3.10: Vergleich zwischen Experiment und Simulation der 2-Brombutanoxidation nach Photolyse bei 248 nm. Experimentelle Bedingungen: $p = 50 \text{ mbar}$, $T = 293 \text{ K}$, $[\text{N}_2] = 1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $[\text{O}_2] = 1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $[\text{NO}] = 1.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $[\text{2-Brombutan}] = 7.7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $[\text{2-Butyl}]_0 = 7.9 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$.

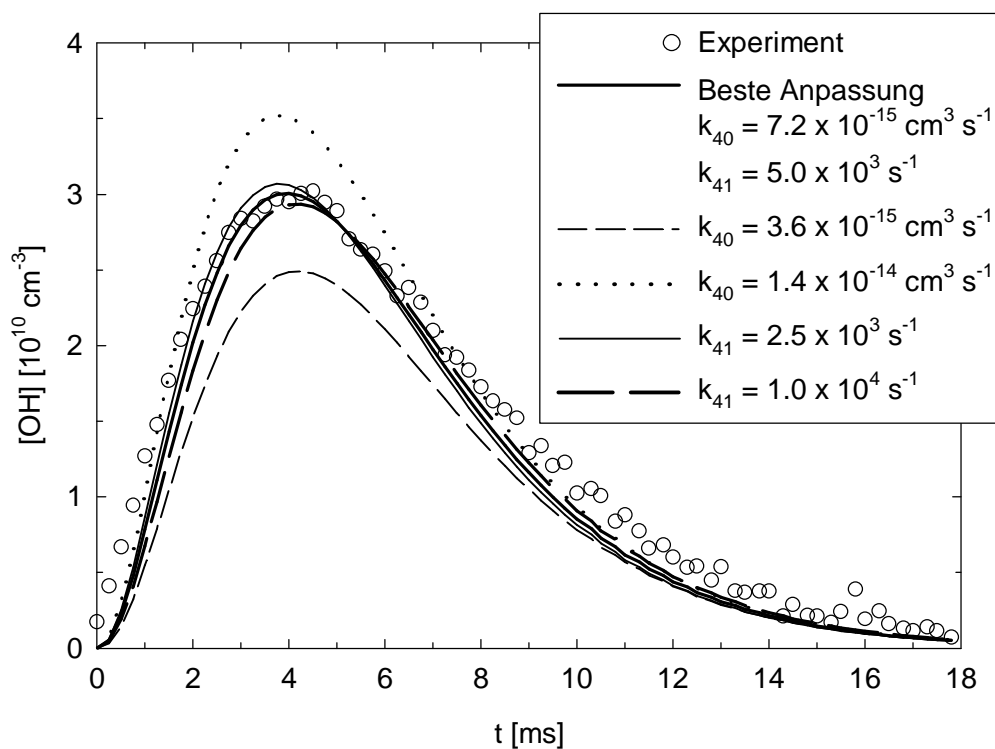
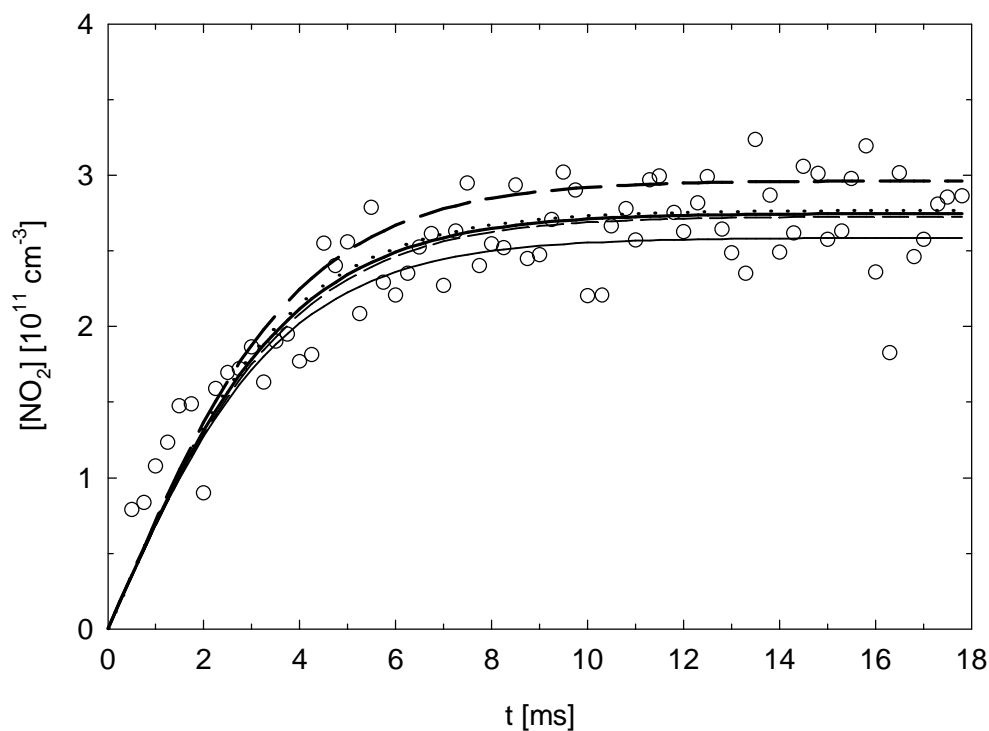


Abb. 3.11: Vergleich zwischen Experiment und Simulation der 3-Brompentoxydation nach Photolyse bei 248 nm. Experimentelle Bedingungen: $p = 50$ mbar, $T = 293$ K, $[O_2] = 1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $[NO] = 1.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $[3\text{-Brompentan}] = 1.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $[3\text{-Pentyl}]_0 = 1.4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$.

Neben den beiden Geschwindigkeitskonstanten wurde auch die Startkonzentration von 2-Butyl- und 3-Pentyl-Radikalen durch FACSIMILE berechnet, wobei diese stets in der abgeschätzten Größenordnung lag. Um die Gültigkeit der unter 3.1 in diesem Kapitel angeführten Sensitivitätstests zu wahren, ist in den Abbildungen jeweils eine Messung unter den bisher angenommenen Konzentrationsbedingungen wiedergegeben. Es soll an dieser Stelle jedoch ausdrücklich hervorgehoben werden, daß auch Messungen mit anderen Konzentrationen als bisher diskutiert durchgeführt worden sind. Auch diese Messungen können durch die in den Tabellen A.2 und A.3 dargestellten Mechanismen beschrieben werden. Deutlich ist zu erkennen, daß die Mechanismen in der Lage sind, die gemessenen Profile numerisch zu reproduzieren. Die dazu benötigten Geschwindigkeitskonstanten sind: $k_{26} = (6.5 \pm 2) \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ und $k_{27} = (3.5 \pm 2) \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ für die 2-Butoxy-Radikalreaktionen und $k_{40} = (7.2 \pm 4) \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ und $k_{41} = (5.0 \pm 3) \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ für die 3-Pentoxy-Radikalreaktionen.

3.2.1 Reaktion mit Sauerstoff

Da die Reaktionen von 2-Butoxy- und 3-Pentoxy-Radikalen mit Sauerstoff bisher nicht experimentell untersucht worden sind, können für einen Vergleich der in dieser Arbeit bestimmten Geschwindigkeitskonstanten mit entsprechenden Literaturdaten nur über Analogiebeziehungen bzw. SARs abgeschätzte Werte herangezogen werden. In einer umfassenden Zusammenstellung der Reaktionen von Alkoxy-Radikalen liefert ATKINSON zwei voneinander unabhängige SARs für die Sauerstoffreaktionen von Alkoxy-Radikalen (ATKINSON, 1997b). 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 lautet für sekundäre Alkoxy-Radikale:

$$k = 1.5 \times 10^{-14} \cdot \exp(-200 \text{ K}/T) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad \text{Glg (3)}$$

Sie liefert bei 290 K einen Wert von $7.6 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Dieser wurde für die Sensitivitätstests auf $8 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ aufgerundet. In Anbetracht der Tatsache, daß diese SAR lediglich zwischen primären und sekundären Alkoxy-Radikalen unterscheidet, der genauen Struktur des

Alkoxy-Radikals also nicht Rechnung trägt, ist die Übereinstimmung des mittels Gleichung (3) berechneten Wertes und der aus den Simulationen folgenden für beide hier behandelten Radikalsysteme hinreichend gut. Die zweite SAR lautet:

$$k = 4.0 \times 10^{-19} \cdot n \cdot \exp(-0.28 \cdot DH_{O_2}) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad \text{Glg (4)}$$

n Anzahl abstrahierbarer H-Atome

DH_{O_2} Enthalpie der O_2 -Reaktion bei 298 K in [kcal mol⁻¹]

Mit ihrer Hilfe ergibt sich $k_6 = 1.3 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ und $k_{40} = 1.0 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Trotz der erheblichen Abweichung dieser berechneten Werte von den hier experimentell bestimmten, insbesondere für 2-Butoxy-Radikale, muß dies als eine gute Übereinstimmung angesehen werden, da zur Herleitung von Gleichung (4) lediglich drei Alkoxy-Radikalsysteme berücksichtigt wurden: Methoxy, Ethoxy und 2-Propoxy (ATKINSON, 1997b). Berücksichtigt man desweiteren die erheblichen Unsicherheiten in den Reaktionsenthalpien DH_{O_2} , die hauptsächlich durch nicht bekannte und daher abgeschätzte Bildungsenthalpien der Alkoxy-Radikale bedingt sind, muß mit einer größeren Abweichung des über Gleichung (4) berechneten Wertes für die Q-Reaktionskonstanten von den experimentell gemessenen Werten gerechnet werden. Es bleibt damit festzuhalten, daß Gleichung (4) zwar in etwa die Größenordnung der Sauerstoffgeschwindigkeitskonstante liefern kann, aufgrund der geringen Datenbasis und nicht bekannter Bildungsenthalpien jedoch keine zuverlässigen Aussagen über den absoluten Wert machen kann.

Die in diesem Kapitel bestimmten Q-Geschwindigkeitskonstanten können außerdem mit entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten anderer Alkoxy-Radikale verglichen werden. Hier zeigt sich jedoch schnell, daß, während die Datenbasis für Methoxy-Radikale verhältnismäßig breit ist (ZELLNER, 1987, ZASLONKO et al., 1988, WANTUCK et al., 1987, LORENZ et al., 1985, GUTMAN et al., 1982, SANDERS et al., 1980, COX et al., 1980) und sich auch für Ethoxy-Radikale einige Arbeiten in der Literatur finden lassen (GUTMAN et al., 1982, ZABARNICK und HEICKLEN, 1985, HARTMANN et al., 1990), nur noch zwei Arbeiten zu Propoxy-Radikalen existieren (BALLA et al., 1985, MUND et al., 1998). Die allgemein anerkannte und im Laufe der Zeit mehrfach kritisch evaluierte Geschwindigkeitskonstante der Q-Reaktion für Methoxy-

Radikale beträgt demnach $1.9 \times 10^{15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, die der Ethoxy-Radikale $9.5 \times 10^{15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Für die Geschwindigkeitskonstanten der Propoxy-Radikale ist eine umfangreiche Evaluierung bisher nicht erfolgt. Erst kürzlich gelang es MUND et al., 1- und 2-Propoxy-Radikale mittels LiF direkt zu detektieren (MUND et al., 1998). Sie erhielten Werte für die Geschwindigkeitskonstanten der Sauerstoffreaktionen von $(9.6 \pm 1.4) \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ für 1-Propoxy-Radikale und $(6.0 \pm 1.0) \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ für 2-Propoxy-Radikale. Letzterer ist in ausgezeichneter Übereinstimmung zu den in dieser Arbeit bestimmten O_2 -Reaktionskonstanten.

3.2.2 Unimolekularer Zerfall

2-Butoxy-Radikale

Obwohl der Zerfall von 2-Butoxy-Radikalen bereits in insgesamt drei Arbeiten untersucht worden ist (BATT und MCCULLOCH, 1976, CARTER et al., 1979, COX et al., 1981), unterscheiden sich diese Arbeiten doch in mehreren wesentlichen Punkten von den hier vorgestellten Experimenten. So ist es zuvor nicht gelungen, Alkoxy-Radikale selektiv zu erzeugen. Die typische Methode, mit der bisher VOC-Oxidationsreaktionen untersucht worden sind, ist die, mittels eines geeigneten Radikalvorläufers OH-Radikale zu erzeugen, die dann den Ausgangs-VOC angreifen. Zwar besitzt jedes H-Atom im Ausgangs-VOC eine charakteristische Reaktionswahrscheinlichkeit, dennoch führt diese Methode zur Produktion aller prinzipiell möglichen Alkoxy-Radikale, wenn auch mit unterschiedlichen, charakteristischen Ausbeuten. Dem Verlauf der Oxidation wird dann in aller Regel mittels FTIR- oder massenspektrometrischer Verfahren gefolgt, wobei die Bildung von Endprodukten und/oder der Abbau des Ausgangs-VOCs verfolgt wird. Häufig kommen auch chromatographische Verfahren zum Einsatz. Diese Tatsache macht die Bestimmung individueller Geschwindigkeitskonstanten schwierig, in vielen Fällen sogar völlig unmöglich.

Eine weitere Schwierigkeit dieser Methode liegt darin, daß die Bestimmung einzelner Geschwindigkeitskonstanten, wenn überhaupt, nur relativ zu einer Bezugsgeschwindigkeitskonstante erfolgen kann. Ist das Verhältnis aus gesuchter und bekannter Geschwindigkeitskonstante gegeben, kann die gesuchte berechnet 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. In-

besondere muß die gesuchte Geschwindigkeitskonstante stets neu berechnet werden, wenn sich die verwendete Bezugsgeschwindigkeitskonstante geändert hat, z.B. aufgrund neuerer und genauerer Meßmethoden.

In allen in der Literatur berichteten Untersuchungen von 2-Butoxy-Radikalen sind die Radikale weder selektiv erzeugt, noch sind die Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten absolut ermittelt worden, wie dies in der vorliegenden Arbeit der Fall ist. Zur Bestimmung von k_7 sind in den Literaturstudien zwei verschiedene Bezugsreaktionen verwendet worden: die Reaktion von 2-Butoxy-Radikalen mit Sauerstoff (CARTER et al., 1979, COX et al., 1981) und die Addition von NO an 2-Butoxy-Radikale (BATT und MCCULLOCH, 1976). Hinzu kommt, daß BATT und MCCULLOCH im Gegensatz zur vorliegenden Arbeit bei wesentlich höheren Temperaturen (440 - 470 K) gearbeitet haben. Da die Arrhenius-Parameter des 2-Butoxy-Radikalzerfalls nur mittels thermochemischer Daten (BENSON, 1976, KERR, 1994, NIST, 1994) berechnet werden können, weisen sie erhebliche Unsicherheiten auf. Als Folge davon kann die Temperaturabhängigkeit von k_{27} nur abgeschätzt werden und Aussagen über k_{27} bei anderen Temperaturen als den für die experimentellen Untersuchungen verwendeten, können nur mit Vorsicht gemacht werden.

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

$$E_a = a + 0.36 \cdot DH_{\text{Zerfall}} \text{ kcal mol}^{-1} \quad \text{Glg (5)}$$
$$A = d \cdot 2 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

E_a	Arrhenius-Aktivierungsenergie des Alkoxy-Radikalzerfalls
a	Faktor, der die Alkyl-Abgangsgruppe berücksichtigt. Für Ethyl-Gruppen gilt $a = 11.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ (ATKINSON, 1997b)
DH_{Zerfall}	Enthalpie des Zerfalls in [kcal mol^{-1}]
A	Präexponentieller Faktor
d	Entartungsfaktor der Zerfallsreaktion. Es gilt: $d = 1$ für 2-Butoxy- und $d = 2$ für 3-Pentoxy-Radikale

mit deren Hilfe sich bei 1000 mbar ein k_7 von $1.2 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ ergibt.

Es kann zwar erwartet werden, daß sich einige der bisher untersuchten Alkoxy-Radikalzerfälle im Hochdruckgrenzbereich befinden (SOMNITZ, 1999, ATKINSON, 1997b), quantitative Aussagen über das Fall-off-Verhalten der Alkoxy-Radikalzerfälle sind jedoch nur aufgrund thermochemischer Abschätzungen möglich. Die einzigen Alkoxy-Radikale, für die druckabhängige Zerfallskonstanten gemessen worden sind, sind 2-Propoxy- (BALLA et al., 1985) und *tert.*-Butoxy-Radikale (BATT et al., 1989). Da die drei aus der Literatur bekannten Untersuchungen von k_{27} bei einem Druck von jeweils ca. 1000 mbar durchgeführt worden sind, der Druck in dieser Arbeit jedoch nur bei 50 mbar lag, kann auch aus diesem Grund ein direkter Vergleich des hier ermittelten k_{27} mit den Werten aus der Literatur nicht erfolgen.

Aus den oben aufgeführten Gründen ist es, wie auch schon bei der Abschätzung von k_{27} für die Sensitivitätstests erwähnt, schwierig, das in dieser Arbeit ermittelte k_{27} mit entsprechenden Literaturdaten zu vergleichen und vor dem Hintergrund der Literaturarbeiten zu diskutieren. In Anbetracht der erheblichen Unterschiede und Schwierigkeiten, erscheint es sinnvoller zu sein, die kombinierte *ab initio*/RRKM-Untersuchung (SOMNITZ, 1999) als „Mittler“ zwischen den Literaturstudien und dieser Arbeit einzusetzen. Indem k_{27} aus der vorliegenden Arbeit bei 50 mbar mit dem aus der *ab initio*/RRKM-Untersuchung folgenden verglichen wird und in einem zweiten Schritt das theoretisch bestimmte k_{27} bei 1000 mbar mit den Literaturdaten verglichen wird, kann ein indirekter Vergleich zwischen dieser Arbeit und den Literaturstudien geführt werden. Tabelle 3.1 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 3.1 die aus der SAR [Gleichung (5)] folgende Zerfallskonstante aufgeführt.

Die aus der theoretischen Behandlung von SOMNITZ, 1999, folgende Fall-off-Kurve für $T = 290$ K ist zusammen mit den Werten aus Tabelle 3.1 in Abbildung 3.12 dargestellt. Man erkennt generell eine gute Übereinstimmung zwischen dem theoretischen Wert und den experimentellen Daten und zwar sowohl bei 1000 als auch bei 50 mbar. Lediglich der von BATT und MCCULLOCH bestimmte Wert stimmt nicht mit der Fall-off-Kurve und den übrigen Literaturwerten überein. Die Ursache der Abweichung muß darin gesucht werden, daß BATT und MCCULLOCH k_{27} mit Hilfe der Relativmethode bestimmt haben. Als Referenzreaktion haben sie die Addition von NO an 2-Butoxy-Radikale verwendet. Aufgrund der weiter oben in diesem Kapitel angeführten Schwierigkeiten der relativen Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten

ten, muß eine Abweichung der mit diesem Verfahren bestimmten Zerfallskonstante von den Ergebnissen der übrigen Untersuchungen erwartet werden.

Tab. 3.1: Zusammenstellung der bekannten Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten von 2-Butoxy-Radikalen bei 295 ± 4 K sowie 1000 und 50 mbar.

p [mbar]	k_{27} [s^{-1}]	Methode	Ref.
	6.5×10^3	Relativ zur Nitritbildung	a
	2.5×10^4	Relativ zur O_2 -Reaktion	b
1000	2.1×10^4	Relativ zur O_2 -Reaktion	c
	1.2×10^4	SAR	d
	1.6×10^4	<i>ab initio</i> /RRKM	e
50	4.7×10^3	<i>ab initio</i> /RRKM	e
	$(3.5 \pm 2) \times 10^3$	Diese Arbeit	

a: BATT und McCULLOCH, 1976, zur Berechnung von k_{27} ist $k_{NO,\infty} = 3.8 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ verwendet worden; b: CARTER et al., 1979, zur Berechnung von k_{27} ist $k_{26} = 8 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ verwendet worden; c: COX et al., 1981, zur Berechnung von k_{27} ist $k_{26} = 8 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ verwendet worden; d: ATKINSON, 1997b, über Gleichung (5); e: SOMNITZ, 1999

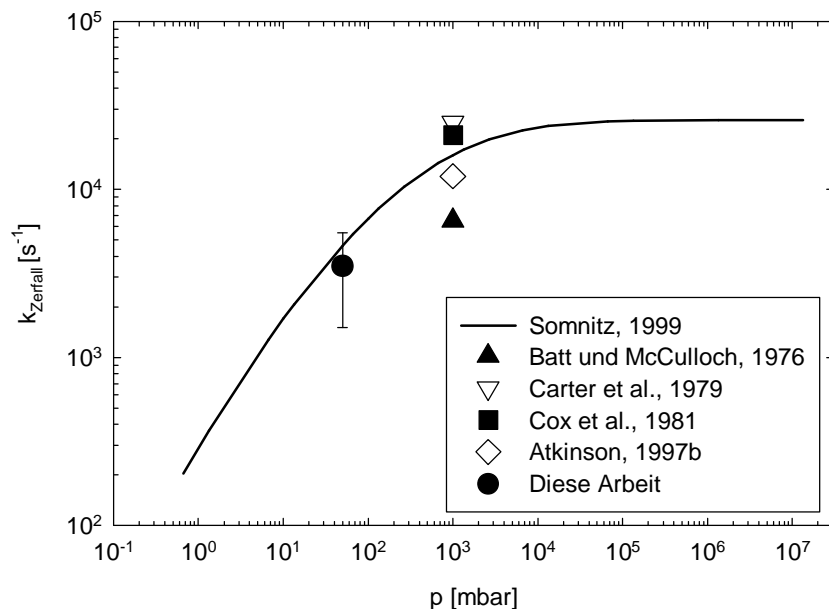


Abb. 3.12: Aus der *ab initio*/RRKM-Untersuchung (SOMNITZ, 1999) folgende Fall-off-Kurve für die Reaktion $CH_3CH(O)CH_2CH_3 + M \rightarrow$ Acetaldehyd + Ethyl + M bei 290 K. Mit eingezeichnet sind alle verfügbaren experimentellen Daten.

3-Pentoxy-Radikale

Der Zerfall von 3-Pentoxy-Radikalen ist bisher nur einmal untersucht worden. ATKINSON et al., 1995, haben die Produkte der OH-initiierte Oxidation von n-Pentan betrachtet. Die erheblichen Schwierigkeiten, die auftreten, wenn aus einer solchen Produktstudie einzelne Geschwindigkeitskonstanten erarbeitet werden sollen, sind ausführlich weiter oben erläutert worden. Sie gelten uneingeschränkt auch für die Untersuchung von 3-Pentoxy-Radikaleaktionen. Deshalb war es ATKINSON et al. nicht möglich, absolute Werte für die Geschwindigkeitskonstanten der Sauerstoffreaktion und des Zerfalls von 3-Pentoxy-Radikalen anzugeben. Sie konnten jedoch das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten bei 296 ± 2 K und 1000 mbar zu $k_{41}/k_{40} = 3.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ermitteln. Nimmt man für k_{40} einen Wert von ca. $7 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ an, wie er aus den bekannten Sauerstoffgeschwindigkeitskonstanten sekundärer Alkoxy-Radikale geschlossen werden kann und auch durch die vorliegende Arbeit bestätigt worden ist, ergibt sich ein k_{41} von $2.3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$. Desweiteren kann mit Hilfe der Gleichung (5) die Zerfallskonstante von 3-Pentoxy-Radikalen bei 298 K und 1000 mbar zu $3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ berechnet werden.

Tab. 3.2: Zusammenstellung der bekannten Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten von 3-Pentoxy-Radikalen bei 295 ± 4 K sowie 1000 und 50 mbar.

p [mbar]	k_{41} [s^{-1}]	Methode	Ref.
1000	2.3×10^4	Relativ zur O_2 -Reaktion	a
	3×10^4	SAR	b
	2.4×10^4	<i>ab initio</i> /RRKM	c
50	8.9×10^3	<i>ab initio</i> /RRKM	c
	$(5.0 \pm 3) \times 10^3$	Diese Arbeit	

a: ATKINSON et al., 1995, zur Berechnung von k_{41} ist $k_{40} = 7 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ verwendet worden; b: ATKINSON, 1997b, über Gleichung (6); c: SOMNITZ, 1999

Da auch keine Informationen über das Fall-off-Verhalten des 3-Pentoxy-Radikalerfalls vorliegen, kann ein direkter Vergleich der abgeschätzten k_{41} mit dem hier gemessenen nicht erfolgen. Es wird daher auch an dieser Stelle die *ab initio*/RRKM-Untersuchung (SOMNITZ, 1999) eingesetzt. Diese legt einen Wert bei 298 K und 1000 mbar von $k_{41} = 2.4 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ nahe,

der sich in sehr guter Übereinstimmung zu den abgeschätzten Werten befindet. Eine ebenfalls gute Übereinstimmung liefert der Vergleich zwischen dem theoretisch erwarteten Wert bei 290 K und 50 mbar von $8.9 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$, der auch für die Sensitivitätstests herangezogen wurde, und dem aus den Experimenten folgenden Wert von $(5.0 \pm 3) \times 10^3 \text{ s}^{-1}$. Die verfügbaren Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten für 3-Pentoxy-Radkale sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst. Abbildung 3.13 enthält neben diesen Daten auch die aus der *ab initio*/RRKM-Untersuchung folgende Fall-off-Kurve.

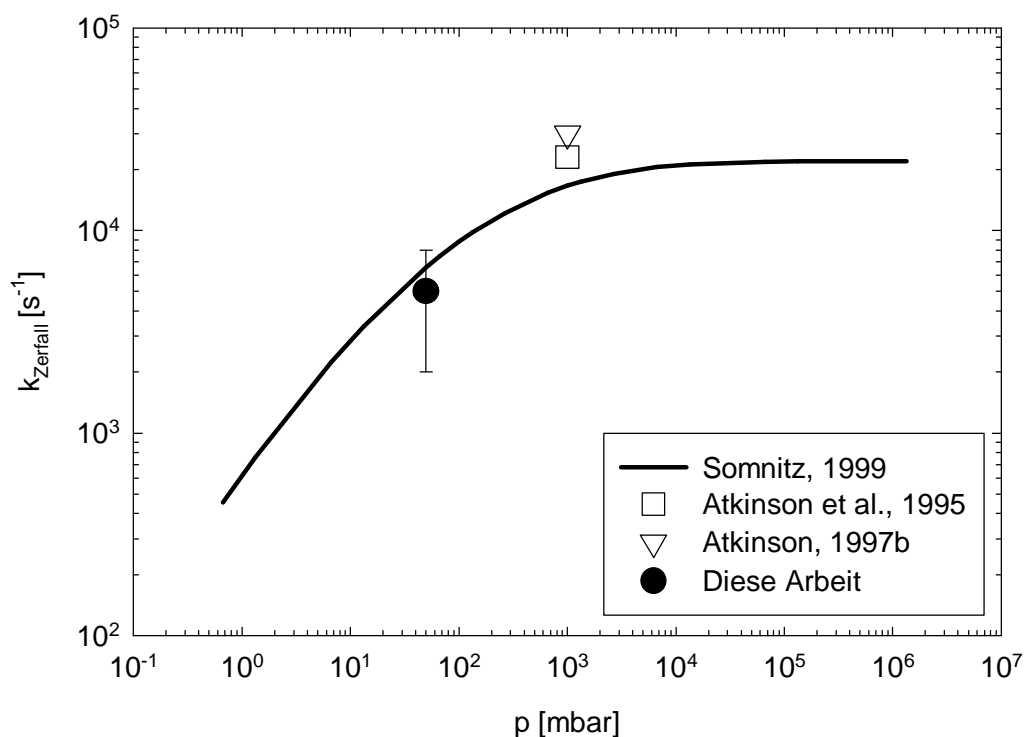


Abb. 3.13: Aus der *ab initio*/RRKM-Untersuchung (SONMITZ, 1999) folgende Fall-off-Kurve für die Reaktion $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{M} \rightarrow \text{Propanal} + \text{Ethyl} + \text{M}$ bei 290 K. Mit eingezeichnet sind alle erhältlichen experimentellen bzw. abgeschätzten Daten.

4 Analyse der zur Isomerisierung fähigen Radikalsysteme

Den im vorherigen Kapitel diskutierten Radikalsystemen, die neben der Sauerstoffreaktion unimolekular zerfallen können, stehen diejenigen Systeme gegenüber, deren Struktur die Isomerisierung über einen cyclischen, 6-gliedrigen Übergangszustand erlaubt. Bei diesen Systemen handelt es sich um die primären Radikale 1-Butoxy und 1-Pentoxy sowie um das sekundäre Radikal 2-Pentoxy. Ähnlich den Ausführungen des vorhergehenden Kapitels wird sich die Diskussion der drei Radikalsysteme in diesem Kapitel in erster Linie am 1-Butoxy-System orientieren, wobei auf Unterschiede zu den beiden anderen Radikalen gegebenenfalls ausdrücklich hingewiesen wird.

4.1 Abschätzung der benötigten Geschwindigkeitskonstanten

Die zur Simulation der Radikalsysteme verwendeten Mechanismen sind schematisch in den Abbildungen 3.14 bis 3.16 dargestellt. In tabellarischer Form finden sich die Mechanismen in den Tabellen A.4 bis A.6 in Anhang A.

Bei der Isomerisierung von 1-Butoxy-, 1-Pentoxy- und 2-Pentoxy-Radikalen entsteht infolge einer 1,5-Wasserstoffverschiebung ein 4-Hydroxyalkyl-Radikal, das der schnellen Weteroxidation unterliegt. Nach Addition von O₂ und erneuter Reaktion mit NO wird auf diese Weise ein 4-Hydroxyalkoxy-Radikal gebildet. Am Beispiel des 1-Butoxy-Radikals gilt somit:



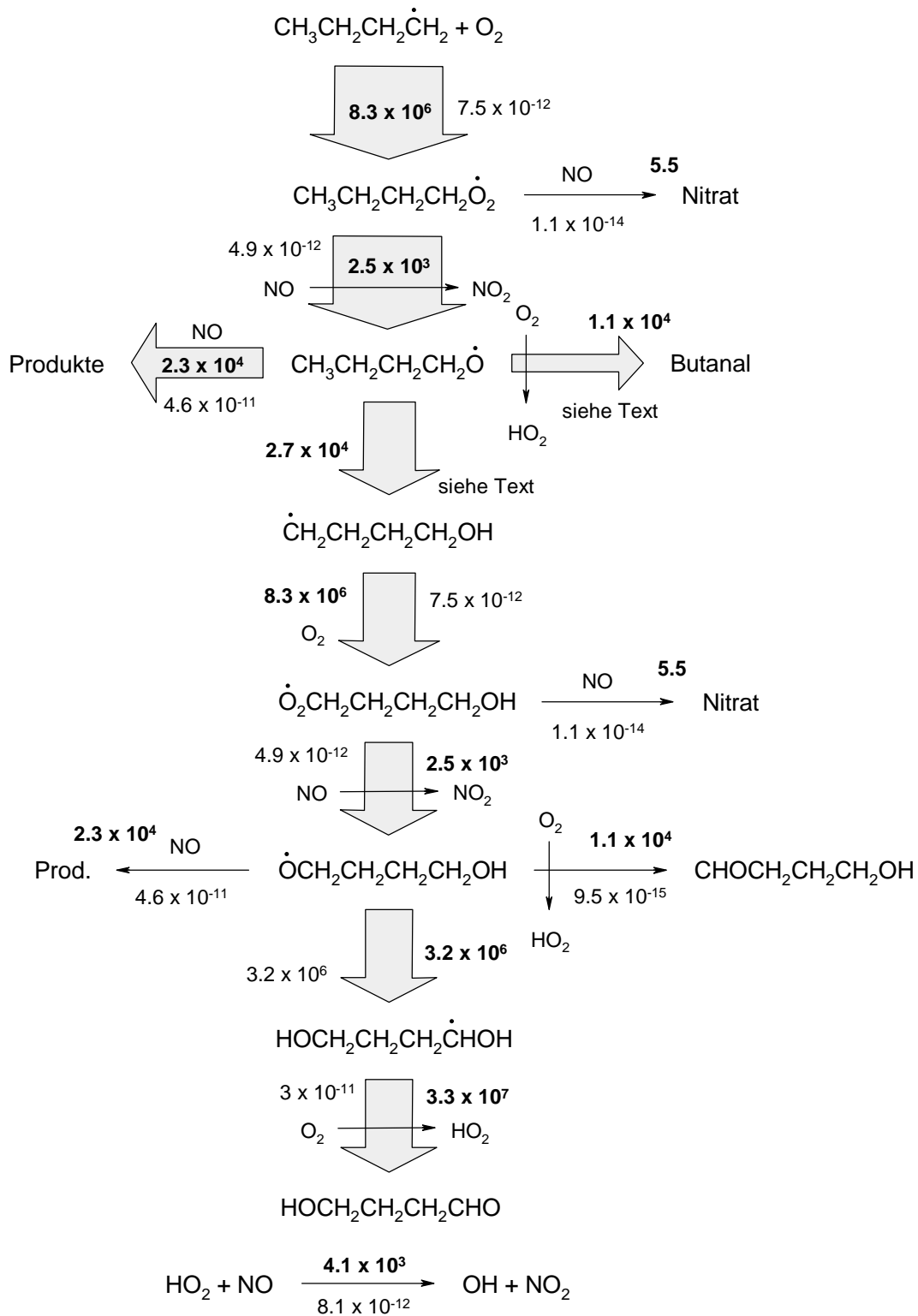


Abb. 3.14: Graphische Darstellung des zur Simulation der 1-Butyloxidation verwendeten Mechanismus und der entsprechenden Flüsse (fett) in [s⁻¹]. Die Dicke der eingezeichneten Reaktionspfeile entspricht den relativen Umsätzen innerhalb des Reaktionssystems. Die angegebenen Geschwindigkeitskonstanten (normal) sind DEMORE et al., 1997, und ATKINSON et al., 1997, entnommen. Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung in [s⁻¹], solche zweiter Ordnung in [cm³ s⁻¹]. [O₂] = 1.1 x 10¹⁸ cm⁻³, [NO] = 5.0 x 10¹⁴ cm⁻³, k₄₈ = 9.5 x 10⁻¹⁵ cm³ s⁻¹, k₄₉ = 2.7 x 10⁴ s⁻¹ (siehe Text).

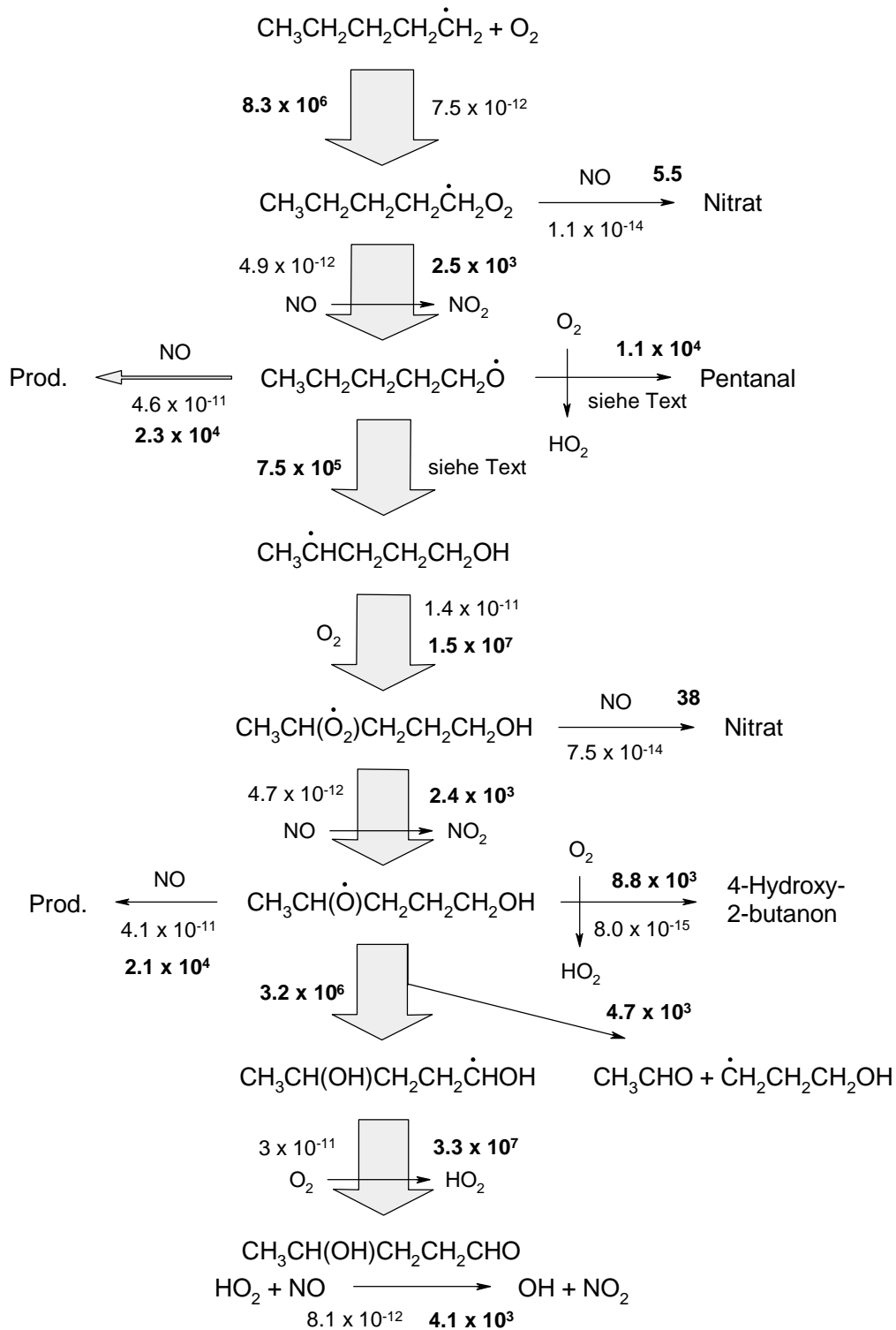


Abb. 3.15: Graphische Darstellung des zur Simulation der 1-Pentyloxidation verwendeten Mechanismus und der entsprechenden Flüsse (fett) in [s⁻¹]. Die Dicke der eingezeichneten Reaktionspfeile entspricht den relativen Umsätzen innerhalb des Reaktionssystems. Die angegebenen Geschwindigkeitskonstanten (normal) sind DEMORE et al., 1997, und ATKINSON et al., 1997, entnommen. Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung in [s⁻¹], solcher zweiter Ordnung in [cm³ s⁻¹]. [O₂] = 1.1 × 10¹⁸ cm⁻³, [NO] = 5.0 × 10¹⁴ cm⁻³, k₆₁ = 9.5 × 10⁻¹⁵ cm³ s⁻¹, k₆₂ = 7.5 × 10⁵ s⁻¹ (siehe Text).

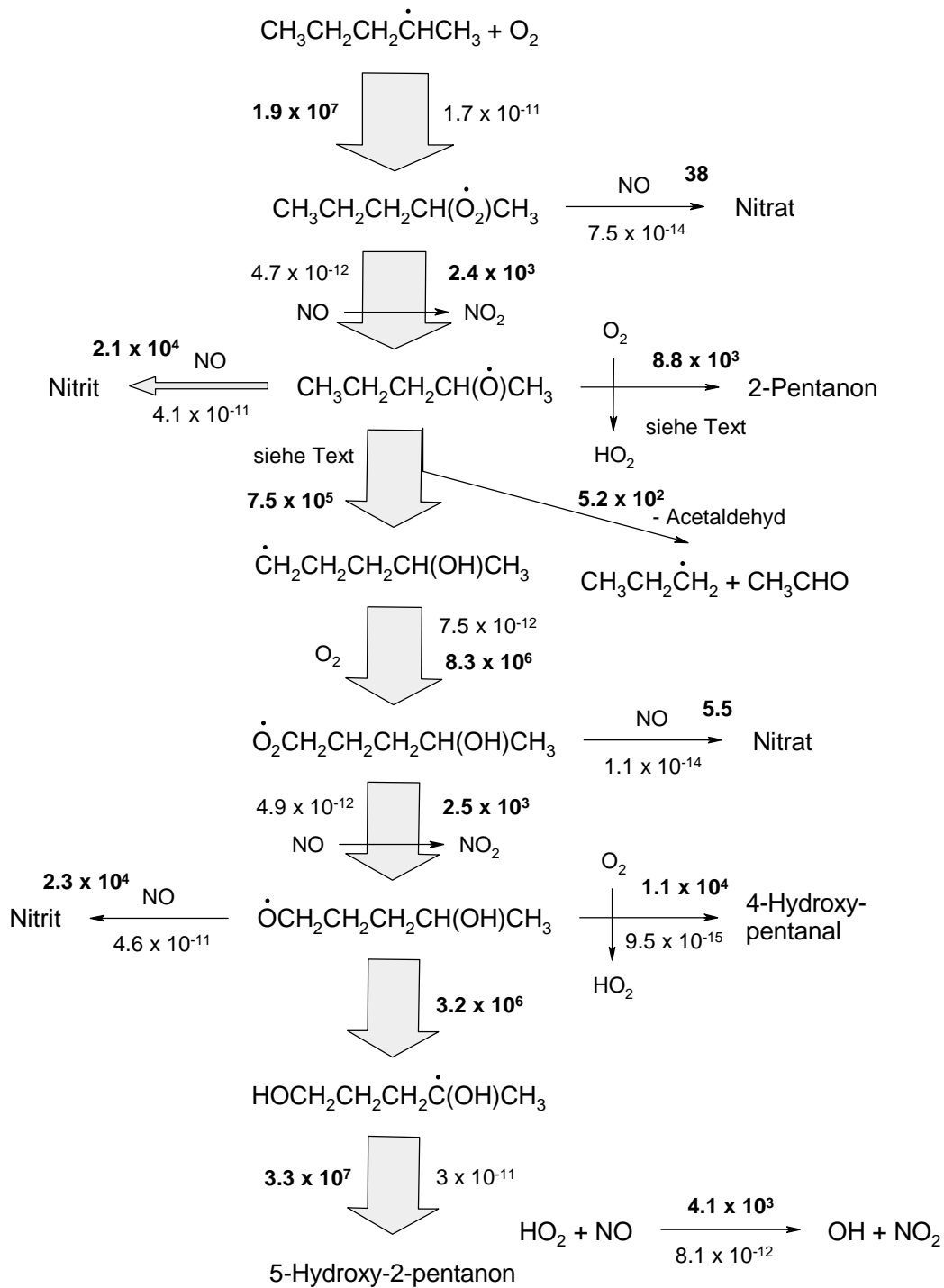
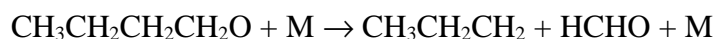


Abb. 3.16: Graphische Darstellung des zur Simulation der 2-Pentyloxidation verwendeten Mechanismus und der entsprechenden Flüsse (fett) in $[\text{s}^{-1}]$. Die Dicke der eingezeichneten Reaktionspfeile entspricht den relativen Umsätzen innerhalb des Reaktionssystems. Die angegebenen Geschwindigkeitskonstanten (normal) sind DEMORE et al., 1997, und ATKINSON et al., 1997, entnommen. Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung in $[\text{s}^{-1}]$, solcher zweiter Ordnung in $[\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$. $[\text{O}_2] = 1.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $[\text{NO}] = 5.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $k_{76} = 8 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $k_{77} = 7.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, $k_{78} = 5.2 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ (siehe Text).

Trotz der großen strukturellen Ähnlichkeit zwischen 1-Butoxy- und 1-Pentoxy-Radikalen ergibt sich ein signifikanter Unterschied zur oben aufgeführten Reaktionsfolge dadurch, daß im Falle von 1-Pentoxy-Radikalen die intramolekulare H-Abstraktion aus einer CH₂-Gruppe heraus erfolgt, während das Wasserstoffatom bei 1-Butoxy- und auch 2-Pentoxy-Radikalen aus einer CH₃-Gruppe abstrahiert wird. Die Konsequenz aus dem Unterschied ist eine um einen Faktor ca. 10 größere Isomerisierungskonstante für 1-Pentoxy-Radikale (ATKINSON, 1997b, SOMNITZ, 1999), verglichen mit den beiden anderen Radikalsystemen. Die folgenden Sensitivitätstests müssen zeigen, ob sich dieser Unterschied in den Isomerisierungskonstanten von primären und sekundären Radikalen auf die zu bestimmenden Geschwindigkeitskonstanten auswirkt.

Die Abschätzung der für die Sensitivitätstests benötigten Isomerisierungskonstanten gestalten sich aus den bereits in Kapitel 3 erörterten Gründen schwierig, so daß auch an dieser Stelle auf die *ab initio*/RRKM-Rechnung (SOMNITZ, 1999) zurückgegriffen wird. Bei $T = 290$ K und $p = 50$ mbar liefert diese die folgenden Isomerisierungskonstanten: $k_9 = 2.7 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ für 1-Butoxy-, $k_{64} = 7.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ für 1-Pentoxy- und $k_{79} = 1.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ für 2-Pentoxy-Radikale. Für die Geschwindigkeitskonstante der Sauerstoffreaktion von primären Alkoxy-Radikalen kann ein Wert von $9.5 \times 10^{15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ abgeschätzt werden, während für sekundäre Radikale ein Wert von $8 \times 10^{15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ angenommen werden kann (ATKINSON, 1997b).

Neben der Reaktion mit Sauerstoff, die allen Alkoxy-Radikalen offen steht, und der Isomerisierung, für die die in diesem Kapitel behandelten Radikalsysteme die strukturellen Bedingungen erfüllen, muß ein unimolekularer Zerfall als weitere Reaktionsmöglichkeit in Betracht gezogen werden. Dieser liefert im Fall der primären Radikale Formaldehyd und ein β -radkettiges Alkyl-Radikal. Für 1-Butoxy-Radikale folgt:



Die einzigen primären Alkoxy-Radikale, für die Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten bestimmt wurden, sind Ethoxy, 1-Propoxy und 1-Butoxy. Die aus der Literatur entnommenen Geschwindigkeitskonstanten bei ca. 1000 mbar und 298 K faßt Tabelle 3.3 zusammen.

Tab. 3.3: Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten primärer Alkoxy-Radikale bei ca. 1000 mbar und 298 K.

a: CHOO und BENSON, 1981; b: BALDWIN et al., 1977; c: HEICKLEN, 1988; d: BAULCH et al., 1992; e: ATKINSON, 1997b.

Radikal	$k_{\text{Zerfall}} [\text{s}^{-1}]$	Ref.
	4.8×10^{-2}	a
	3.9×10^{-3}	b
Ethoxy	7.7×10^{-2}	c
	7.1×10^{-3}	d
	3.1×10^{-1}	e
	116	a
1-Propoxy	1.8×10^{-1}	b
	49	e
1-Butoxy	2.3×10^{-1}	e

Man erkennt, daß die in Tabelle 3.3 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten für den unimolekularen Zerfall von 1-Butoxy-Radikalen verglichen mit den Geschwindigkeitskonstanten der übrigen Reaktionsmöglichkeiten, wie sie aus Abbildung 3.14 entnommen werden können, um Größenordnungen kleiner sind. Demzufolge kann der Zerfall vernachlässigt werden. Er wurde weder bei den Sensitivitätstests noch bei der eigentlichen Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der 1-Butoxy-Radikalreaktionen berücksichtigt. Analoge Überlegungen dazu gelten uneingeschränkt auch für den Zerfall von 1-Pentoxy- und 2-Pentoxy-Radikalen. Für letztere sind zwar keine entsprechenden Literaturdaten verfügbar, die bereits angesprochene *ab initio*/RRKM-Untersuchung liefert bei 290 K und 50 mbar jedoch einen Wert von $5.2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, der ebenfalls als zu klein angesehen werden muß, verglichen mit den anderen Reaktionskanälen von 2-Pentoxy-Radikalen.

Im Gegensatz zu den nur zum Zerfall befähigten Reaktionssystemen muß für die Systeme, die isomerisieren können, eine weitere wesentliche Geschwindigkeitskonstante zunächst abgeschätzt werden. Das im Zuge des Isomerisierungskanals gebildete 4-Hydroxyalkoxy-Radikal unterliegt einem weiteren intramolekularen 1,5-H-Shift. Am Beispiel des 1-Butoxy-Radikalsystems gilt:



Auch diese Isomerisierungskonstante ist bisher nicht experimentell bestimmt worden und muß daher aus Analogiebeziehungen bzw. einer SAR gefolgert werden. Der momentan akzeptierte Wert liegt bei $3.2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ (ATKINSON, 1997b, SOMNITZ, 1999). Die Sensitivitätstests müssen zeigen, ob die hier vorgestellten Experimente Aussagen über die Isomerisierungskonstanten von 4-Hydroxy-1-butoxy- ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, aus 1-Butoxy), 5-Hydroxy-2-pentoxy- ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, aus 1-Pentoxy) und 4-Hydroxy-1-pentoxy-Radikalen ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, aus 2-Pentoxy) zulassen.

4.2 Sensitivitätstests

Für die nun folgenden Sensitivitätstests sind die oben abgeschätzten Geschwindigkeitskonstanten sowie die folgenden Konzentrationen verwendet worden: $[\text{O}_2] = 1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $[\text{NO}] = 5.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $[\text{1-Brombutan}] = 2.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $[\text{1-Brompentan}] = 1.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $[\text{2-Brompentan}] = 1.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

4.2.1 Reaktion mit Sauerstoff

Die Sensitivität der NO_2 - und OH-Konzentrations-Zeit-Profile bezüglich k_{48} , der Geschwindigkeitskonstante der Sauerstoffreaktion von 1-Butoxy-Radikalen:



wurde dadurch getestet, daß k_{48} in einem Bereich von null bis $5 \times 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ variiert wurde. Auf diese Weise konnten Konzentrations-Zeit-Profile erhalten werden, die den in Kapitel 3.1.1 für die Sauerstoffreaktion von 2-Butoxy-Radikalen gezeigten qualitativ völlig entsprechen.

Daher wird an dieser Stelle mit Abbildung 3.17 lediglich die Auftragung der sich ergebenden Änderungen von $[\text{NO}_2]_\infty$ und $[\text{OH}]_{\text{max}}$ bei Variation von k_{48} wiedergegeben, anhand derer der relative Fehler von k_{48} bestimmt werden kann. Die übrige Diskussion der das OH-Profil bestimmenden Prozesse innerhalb des Mechanismus ist völlig identisch mit der bereits unter 3.1.1 geführten und soll deswegen nicht wiederholt werden. Abbildung 3.17 zeigt deutlich die mangelnde Sensitivität des NO_2 -Profils, während $[\text{OH}]_{\text{max}}$ auf eine Änderung von k_{48} reagiert. Die Änderungen von $[\text{OH}]_{\text{max}}$, solange k_{48} um seinen erwarteten Wert von $9.5 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ variiert wird, liegen jedoch in der Größenordnung des OH-Nachweises. Daher muß für k_{48} ein relativer Fehler von 50% angenommen werden.

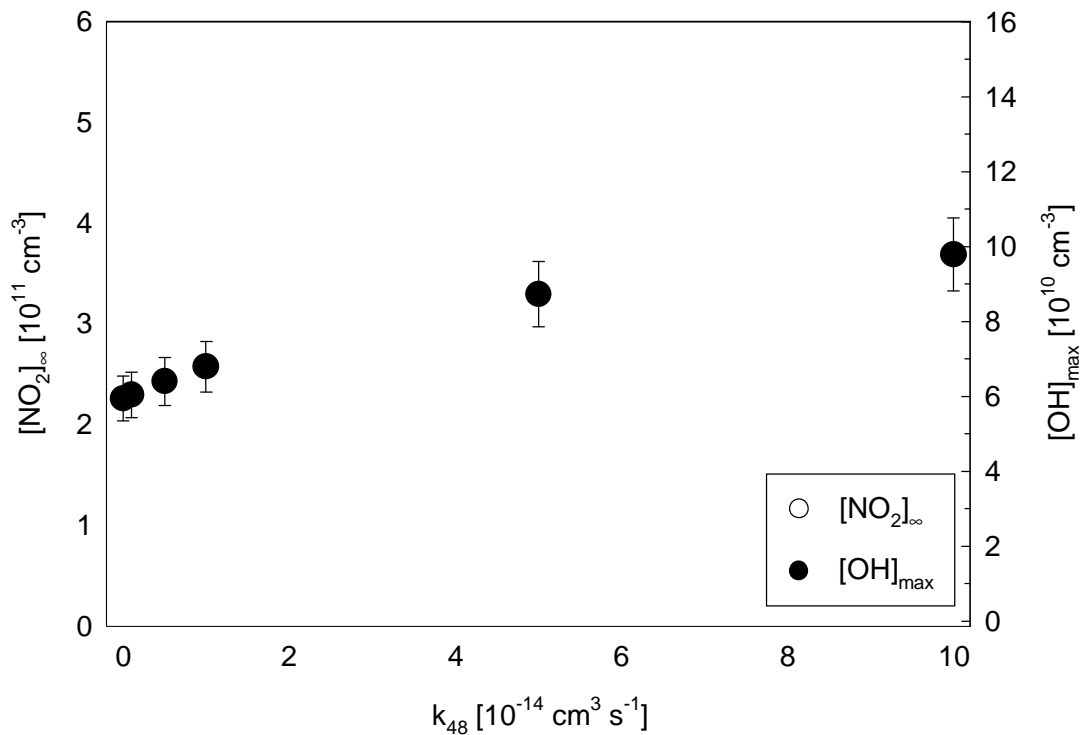


Abb. 3.17: Empfindlichkeit der simulierten Profile bezüglich k_{48} , der O_2 -Reaktionskonstante von 1-Butoxy-Radikalen: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO} + \text{HO}_2$. Aufgetragen sind $[\text{NO}_2]_\infty$ und $[\text{OH}]_{\text{max}}$ als Funktion von k_{48} .

Ein völlig anderes Bild ergibt sich dagegen für die beiden Pentoxy-Radikalsysteme. In Abbildung 3.18 sind $[\text{NO}_2]_\infty$ und $[\text{OH}]_{\text{max}}$ als Funktion von k_{63} , der Sauerstoffgeschwindigkeitskonstante von 1-Pentoxy-Radikalen, aufgetragen.

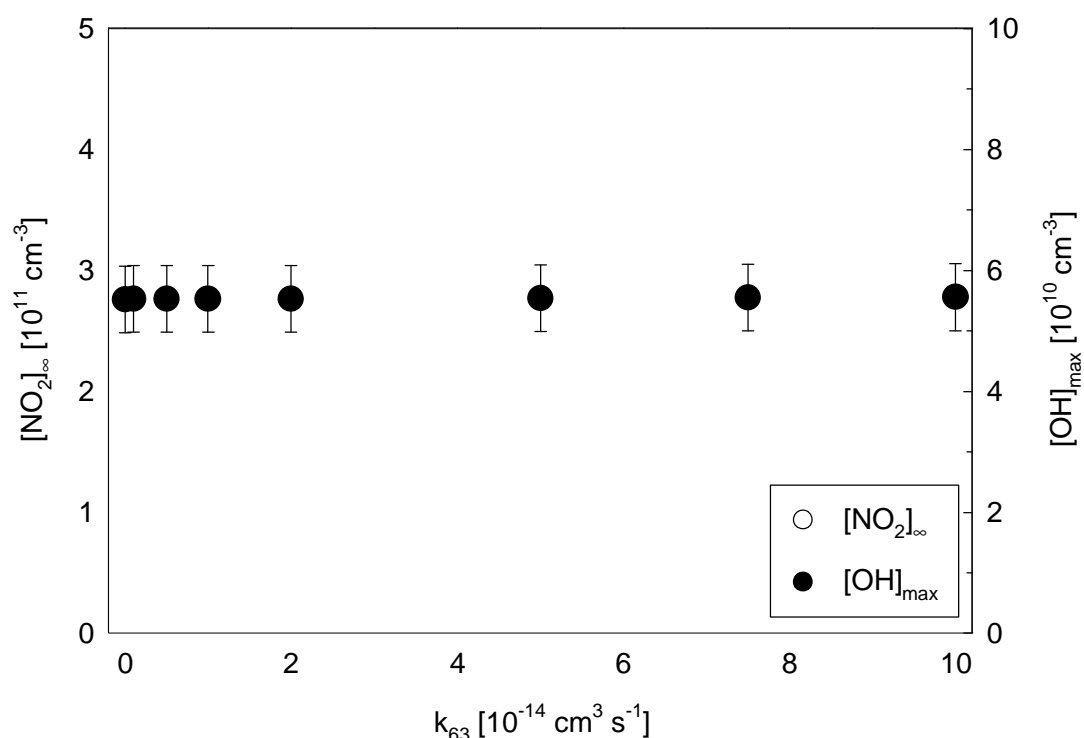
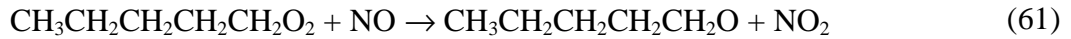


Abb. 3.18: Empfindlichkeit der simulierten Profile bezüglich k_{63} , der O_2 -Reaktionskonstante von 1-Pentoxy-Radikalen: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO} + \text{HO}_2$. Aufgetragen sind $[\text{NO}_2]_{\infty}$ und $[\text{OH}]_{\text{max}}$ als Funktion von k_{63} .

Hier erkennt man eindeutig eine fehlende Sensitivität sowohl im OH- als auch im NO_2 -Profil. Obwohl 1-Pentoxy- und 1-Butoxy-Radikale in ihren Reaktionen einander sehr ähnlich sind, wirkt sich die um einen Faktor 27 schnellere Isomerisierungskonstante, die für die Sensitivitätstests verwendet wurde (vgl. Kapitel 4.1) dahingehend aus, daß für 1-Pentoxy-Radikale die Isomerisierung mit einer Geschwindigkeitskonstante von $k_{63} = 7.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ die mit großem Abstand dominierende Reaktion darstellt. Die für diesen Sensitivitätstest herangezogenen Konzentrationen und Geschwindigkeitskonstanten ergeben Verzweungsverhältnisse von 0.05 für die Reaktion mit NO , 0.92 für die Isomerisierung und 0.03 für die Reaktion mit Sauerstoff. Daraus folgt, daß die überwältigende Mehrheit der 1-Pentoxy-Radikale isomerisiert und nicht mit O_2 reagiert. Liegt k_{63} also bei etwa $1 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, spielt die Sauerstoffreaktion überhaupt keine Rolle. Vielmehr sind die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte, die das Aussehen der Profile beeinflussen, im Isomerisierungskanal zu suchen. Es handelt sich auch hier um entsprechende Peroxy/Oxy-Konversionen:



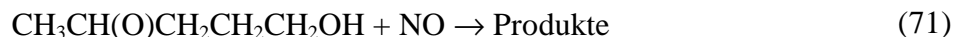
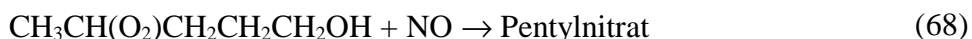
Reaktion (17) geht dabei keineswegs die Sauerstoffreaktion von 1-Pentoxy-Radikalen voraus, sondern vielmehr die Reaktion des durch die zweite Isomerisierung gebildeten 1,4-Dihydroxy-1-pentyl-Radikals mit O_2 :



k_{63} gewinnt erst dann an Gewicht, wenn es so groß wird, daß die Sauerstoffreaktion effektiv mit der Isomerisierung konkurrieren kann. Dies ist für Werte von k_{63} ab etwa $5 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ der Fall, was bei der gewählten Sauerstoffkonzentration einer Rate der Sauerstoffreaktion von $6 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ entspricht.

Eine Erhöhung der Sensitivität beider Profile könnte, bei gegebener Temperatur und gegebenem k_{63} , theoretisch durch eine Erhöhung der Sauerstoffkonzentration erfolgen. Geht man von einem Wert, ab dem eine signifikante Sensitivität vorliegt, von $6 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ aus (s.o.), dann müßte $[\text{O}_2] = 6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ betragen, was einem Druck von etwa 2.5 bar entspräche. Da der maximale Gesamtdruck im Strömungsreaktor, bei dem noch eine ausreichende NQ-Fluoreszenz detektiert werden kann, bei etwa 100 mbar liegt, scheidet eine Erhöhung der O_2 -Konzentration zur Verbesserung der Sensitivität der Profile bezüglich k_{63} allerdings aus.

Wird $[\text{OH}]_{\text{max}}$ für sehr große Werte von k_{63} berechnet, die in Abbildung 3.18 der Übersichtlichkeit wegen nicht eingetragen sind, erkennt man, daß $[\text{OH}]_{\text{max}}$ mit steigendem k_{63} geringfügig zunimmt. Das ist dadurch zu erklären, daß in dem Maße, wie die Sauerstoffreaktion an Gewicht gewinnt bzw. die Isomerisierung an Gewicht verliert, nur die Reaktion von 1-Pentoxy-Radikalen mit NO kettenabbrechend wirken kann, während im Zuge des Isomerisierungsweges mit den Reaktionen (68) und (71) zwei zusätzliche kettenabbrechende Reaktionen stattfinden können.



Die zuletzt für die Sauerstoffreaktion von 1-Pentoxy-Radikalen angeführte Argumentation gilt uneingeschränkt ebenfalls für 2-Pentoxy-Radikale. Damit bleibt festzuhalten, daß quantitative Aussagen über die O_2 -Geschwindigkeitskonstanten nur für 1-Butoxy-Radikale gemacht werden können, während die erheblich schnelleren Isomerisierungskonstanten der Pentoxy-Radikalsysteme eine Bestimmung unmöglich machen. Daher kann für die beiden Pentoxy-Radikalsysteme jeweils nur ein oberer Grenzwert für die O_2 -Geschwindigkeitskonstanten angegeben werden. Dieser beträgt für 1-Pentoxy-Radikale $\leq 1.0 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ und für 2-Pentoxy-Radikale $\leq 6.5 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

4.2.2 Isomerisierung der Alkoxy-Radikale

In gleicher Weise wie oben beschrieben, wurde die Sensitivität der simulierten Profile bezüglich k_{49} , der Isomerisierungskonstante von 1-Butoxy-Radikalen:



untersucht. Die dabei erhaltenen Profile und ihre Änderungen sind in Abbildung 3.19 wiedergegeben. Verglichen mit den in Kapitel 3.1.2 für den unimolekularen Zerfall von 2-Butoxy-Radikalen diskutierten Profilen, zeigen sie ein anderes Verhalten des Reaktionssystems an. Deshalb sollen an dieser Stelle die Prozesse, die das Aussehen der Konzentrations-Profile bei isomerisierungsfähigen Reaktionssystemen bestimmen, untersucht werden.

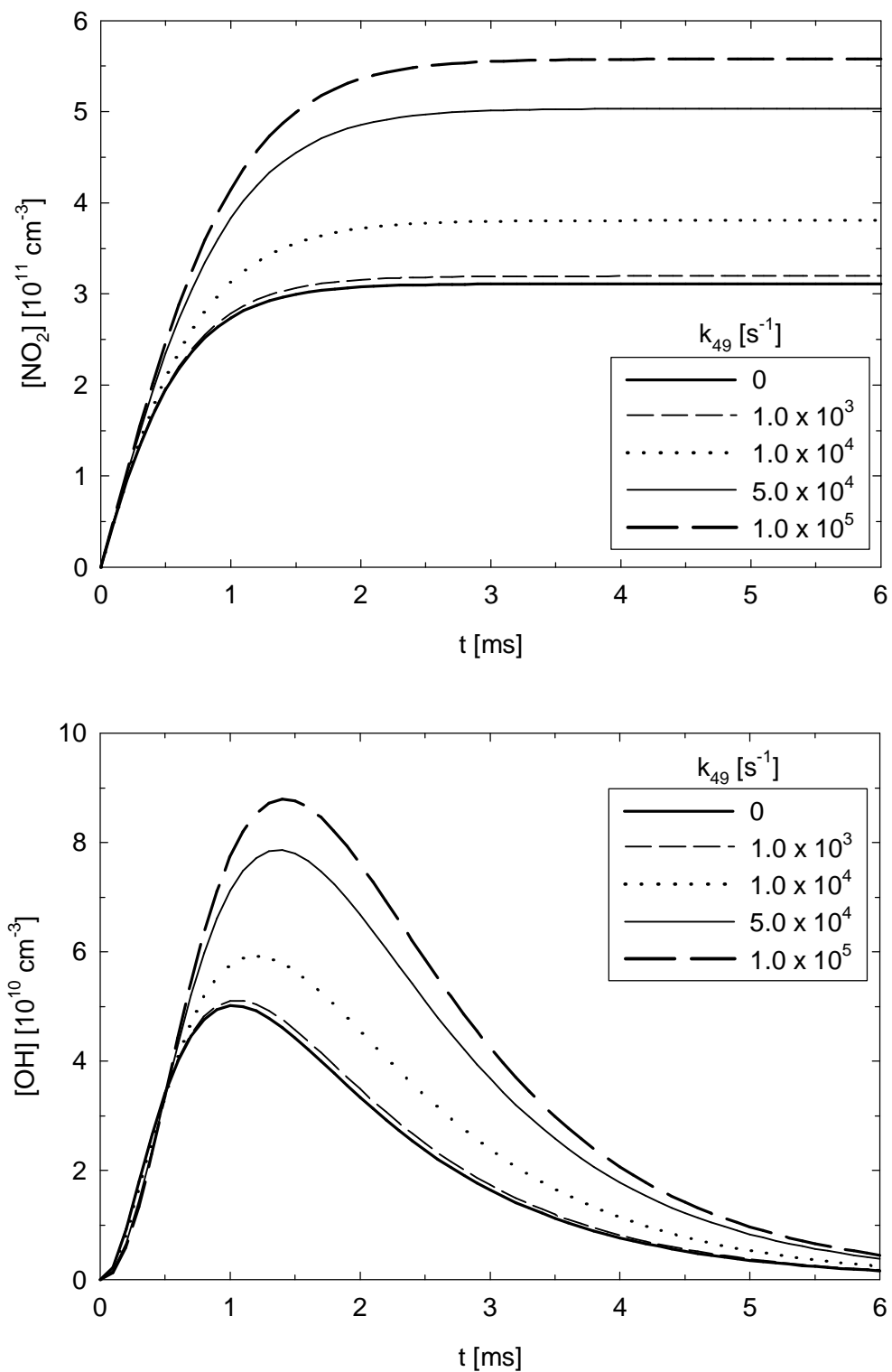


Abb. 3.19: Sensitivität der simulierten Profile bezüglich k_{49} , der Isomerisierungskonstante von 1-Butoxy-Radikalen: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{M}$.

Im Gegensatz zu k_{48} ist die Sensitivität beider Profile bezüglich k_9 sehr hoch, sofern k_{49} um seinen erwarteten Wert von ca. $2.7 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ variiert wird. Da das NO_2 -Profil nicht zur Bestimmung von k_{48} herangezogen werden kann, kann es nun dazu verwendet werden, k_{49} zu ermitteln. Die Strategie zur Bestimmung von k_{48} und k_{49} sieht so aus, daß anhand des NO_2 -Profils zunächst k_{49} festgelegt wird und k_{48} anschließend durch Anpassung an das OH-Profil erarbeitet wird. Zur Abschätzung des relativen Fehlers von k_9 sind in Abbildung 3.20 die sich ergebenden Werte für $[\text{NO}_2]_\infty$ und $[\text{OH}]_{\text{max}}$ in Abhängigkeit von k_{49} aufgetragen. Deutlich ist zu erkennen, daß beide Profile auf die Variation von k_9 reagieren. Die resultierenden absoluten Änderungen von $[\text{NO}_2]_\infty$ und $[\text{OH}]_{\text{max}}$ liegen jedoch in derselben Größenordnung wie die Messgenauigkeit, so daß auch für k_{49} ein Fehler von 50% abgeschätzt werden muß.

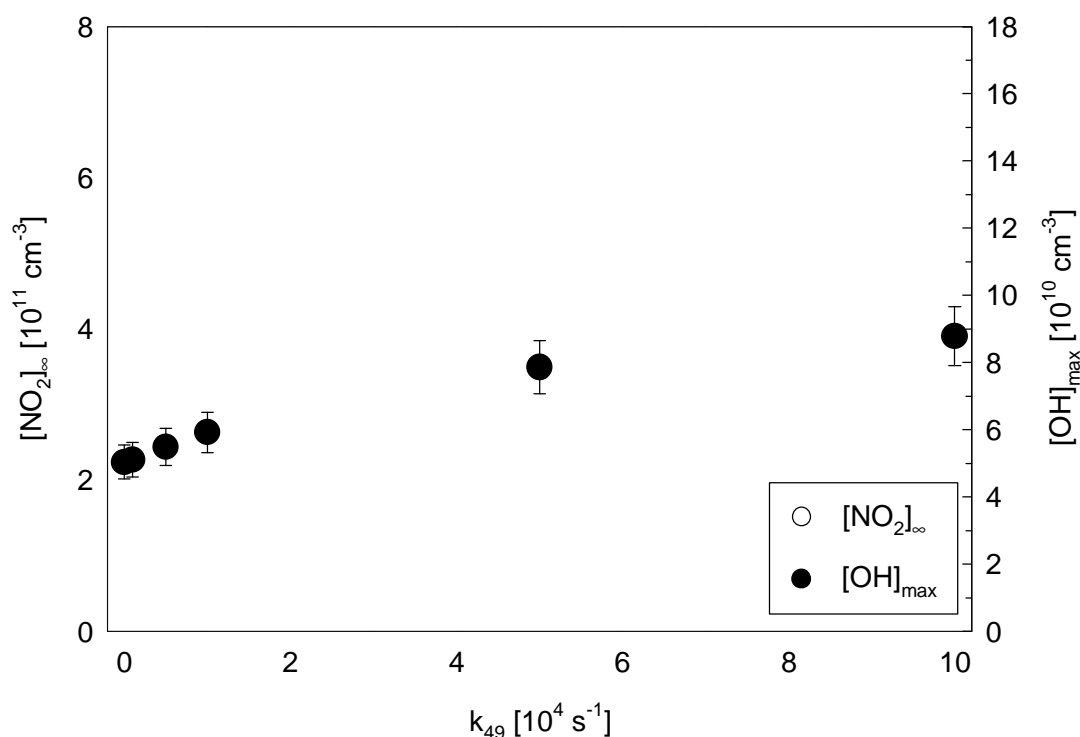


Abb. 3.20: Empfindlichkeit der simulierten Profile bezüglich k_9 , der Isomerisierungskonstante von 1-Butoxy-Radikalen: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\cdot + \text{M} \rightarrow \cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{M}$. Aufgetragen sind $[\text{NO}_2]_\infty$ und $[\text{OH}]_{\text{max}}$ als Funktion von k_{49} .

Die Abhängigkeit der verschiedenen Bereiche beider Profile, wie sie aus den Abbildungen 3.19 und 3.20 ersichtlich ist, kann mit Hilfe des Mechanismus in Tabelle A.4 diskutiert werden. Betrachtet man die Abbildungen, erkennt man, daß sowohl $[\text{NO}_2]_\infty$ als auch $[\text{OH}]_{\text{max}}$

mit steigendem k_{49} erhöht werden. Dies hat seine Ursache darin, daß in dem Maße, wie k_{49} größer wird, der Verlust von 1-Butoxy-Radikalen durch die Reaktion mit NO, an Bedeutung verliert.



Da es sich bei Reaktion (50) um einen Kettenabbruch handelt, steigt damit relativ gesehen der Anteil der Reaktionskanäle, die NO_2 und HO_2 bilden.

Mit steigendem k_{49} verschiebt sich außerdem der Zeitpunkt, an dem $[\text{NO}_2]_\infty$ erreicht wird, geringfügig zu längeren Reaktionszeiten. Analoges findet sich für $t_{[\text{OH}]_{\text{max}}}$. Daß k_{49} , obwohl die Isomerisierung nicht zu den geschwindigkeitsbestimmenden Schritten gehört, dennoch einen geringen Einfluß auf die zeitliche Entwicklung beider Profile ausübt, liegt daran, daß zur Bildung von NO_2 und OH im Zuge des Isomerisierungskanals mehr Reaktionen durchlaufen werden müssen, als dies für die O_2 -Reaktion der Fall wäre. Ab einem Wert für k_{49} von ca. $5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ ist die Isomerisierung jedoch so schnell geworden, daß beide alternativen Reaktionskanäle der 1-Butoxy-Radikale keine Bedeutung mehr besitzen. Da die beiden Reaktionen nun praktisch nicht mehr vorkommen, sind beide Profile ausschließlich durch die Reaktionen im Zuge des Isomerisierungskanals bestimmt. Sowohl die Konzentrationen ($[\text{NO}_2]_\infty$ und $[\text{OH}]_{\text{max}}$) als auch die entsprechenden Zeitpunkte streben daher einem konstanten Wert entgegen (vgl. Abbildungen 3.19 und 3.20), den sie ab ca. $k_{49} = 8 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ erreichen. Für die Isomerisierung von 2-Pentoxy-Radikalen beträgt dieser „Sensitivitätsgrenzwert“ etwa $k_{49} = 2.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. Sowohl für 1-Butoxy- als auch für 2-Pentoxy-Radikale können somit absolute Isomerisierungskonstanten aus den Profilen erhalten werden, da die erwarteten Werte deutlich unterhalb der entsprechenden „Sensitivitätsgrenzwerte“ liegen.

Wie schon bei der Sensitivitätsdiskussion zur Sauerstoffreaktion, weicht auch im Fall der Isomerisierung das 1-Pentoxy-Radikalsystem erheblich von den beiden anderen Radikalsystemen ab. Der „Sensitivitätsgrenzwert“ beträgt aufgrund der außerordentlich schnellen zu erwartenden Isomerisierungskonstante $5.0 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. Er liegt damit unter dem zu erwartenden Wert von $k_{64} = 7.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, so daß für die Isomerisierungskonstante von 1-Pentoxy-Radikalen kein absoluter Zahlenwert aus den Simulationsrechnungen zu entnehmen ist.

4.2.3 Isomersierung der 4-Hydroxyalkoxy-Radikale

Auf die bekannte Weise ist die Sensitivität der Profile bezüglich k_{55} , der Isomerisierungskonstante von 4-Hydroxy-1-butoxy-Radikalen, stellvertretend für die anderen 4-Hydroxyalkoxy-Radikale, gemäß



getestet worden. Die sich ergebenden Änderungen von $[\text{NO}_2]_{\infty}$ und $[\text{OH}]_{\text{max}}$ sind in Abbildung 3.21 dargestellt. Diese veranschaulicht, daß der „Sensitivitätsgrenzwert“ der Isomerisierung bei etwa $k_{55} = 2.0 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ und somit deutlich unterhalb des erwarteten Wertes von $3.2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ liegt. Dieses Verhalten findet sich in unveränderter Form auch für das 1-Pentoxy- und das 2-Pentoxy-Radikalsystem. Quantitative Aussagen über die Isomerisierungen der beteiligten 4-Hydroxyalkoxy-Radikale können dementsprechend aufgrund der Experimente dieser Arbeit nicht gemacht werden. Es kann lediglich ein Grenzwert von $> 2.0 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ angegeben werden.

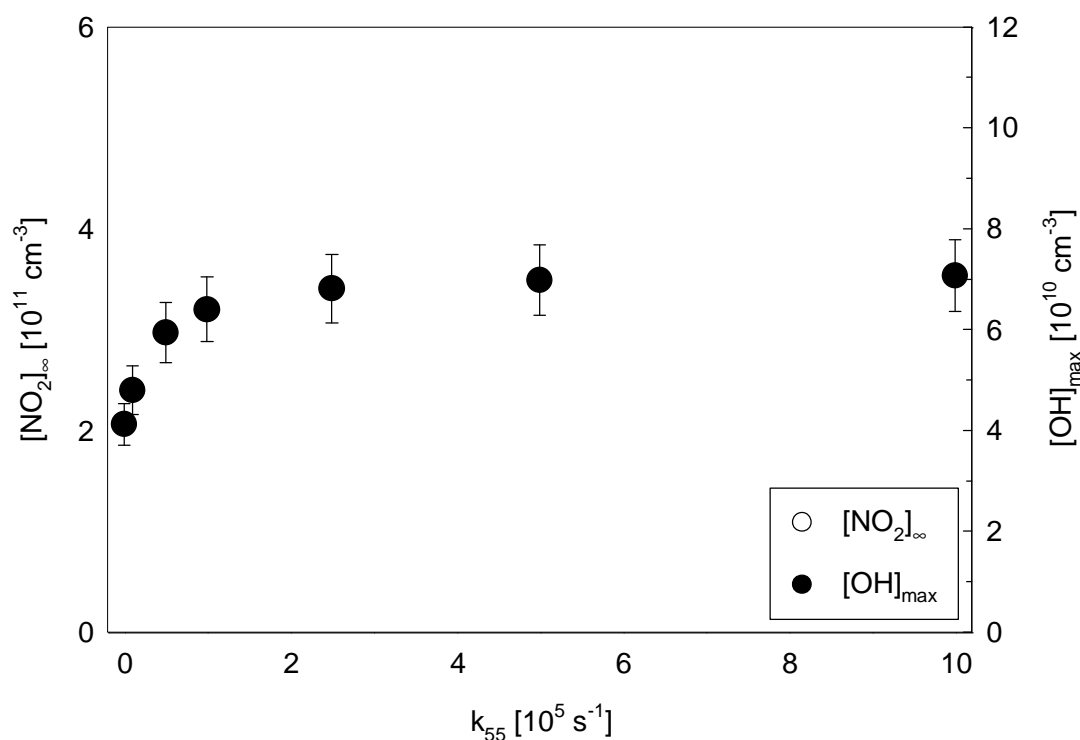


Abb. 3.21: Empfindlichkeit der simulierten Profile bezüglich k_{55} , der Isomerisierungskonstante von 4-Hydroxy-1-butoxy-Radikalen: $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHOH} + \text{M}$. Aufgetragen sind $[\text{NO}_2]_{\infty}$ und $[\text{OH}]_{\text{max}}$ als Funktion von k_{55} .

4.3 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten

Die Sensitivitätstests des vorhergehenden Kapitels haben gezeigt, daß für 1-Butoxy-Radikale Geschwindigkeitskonstanten sowohl für die Reaktion mit O_2 (k_{48}) als auch für die Isomerisierung (k_{49}) erhalten werden können. Für 2-Pentoxy-Radikale kann quantitativ lediglich die Isomerisierungskonstante (k_{78}) bestimmt werden, während für die O_2 -Geschwindigkeitskonstante (k_{79}) ein Grenzwert ermittelt werden kann. Im Fall der 1-Pentoxy-Radikale können für beide Reaktionen (k_{63} und k_{64}) nur limitierende Werte angegeben werden. Bei keinem der Reaktionssysteme können dagegen absolute Werte für die Isomerisierung der entsprechenden 4-Hydroxyalkoxy-Radikale erhalten werden. Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten wurden Messungen unter den folgenden typischen experimentellen Bedingungen durchgeführt: $[N_2] = (0 - 1.2) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $[O_2] = (0.02 - 1.2) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $[NO] = (2.0 - 5.0) \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, [1-Brombutan] = $(0.5 - 2.0) \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, [1-Brompentan] = $(0.5 - 2.0) \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, [2-Brompentan] = $(0.5 - 2.0) \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $p = 50 \text{ mbar}$, $T = 293 \text{ K}$ und $I_{ph} = 248 \text{ nm}$.

Der Vergleich zwischen den experimentell gemessenen und den mittels FACSIMILE errechneten Konzentrations-Zeit-Profilen ist in den Abbildungen 3.22 bis 3.24 für die drei Radikalsysteme dargestellt. Die Abbildungen verdeutlichen generell eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Experimenten und den Simulationen, die mit den Mechanismen der Tabellen A.4 bis A.6 in Anhang A durchgeführt worden sind. Die optimalen Anpassungen liefern die folgenden Geschwindigkeitskonstanten: $k_{48} = (1.4 \pm 0.7) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ und $k_{49} = (3.5 \pm 2) \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ für 1-Butoxy-Radikale, $k_{63} \leq 1.0 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ und $k_{64} \geq 5.0 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ für 1-Pentoxy-Radikale sowie $k_{78} \leq 6.5 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ und $k_{79} = (1.8 \pm 1) \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ für 2-Pentoxy-Radikale.

Die Diskrepanz zwischen Experiment und Simulation, die ab ca. 3 ms im OH-Profil der Abbildung 3.23 für das 1-Pentoxy-Radikalsystem zu sehen ist, rührt nicht von einer mangelnden Anpassung her, sondern von einer Schwingung, die dem Profil überlagert ist. Diese hat ihre Ursache in der elektronischen Verarbeitung der Meßsignale und kann in abgeschwächter Form in jedem OH-Profil beobachtet werden (s. z.B. Abbildung 3.22). Um einen Einfluß dieses Effektes auf die Bestimmung von k_{63} und k_{64} auszuschließen, sind die OH-Konzentrationen nach den ersten drei Millisekunden nicht zur Auswertung des 1-Pentoxy-Radikalsystems herangezogen worden.

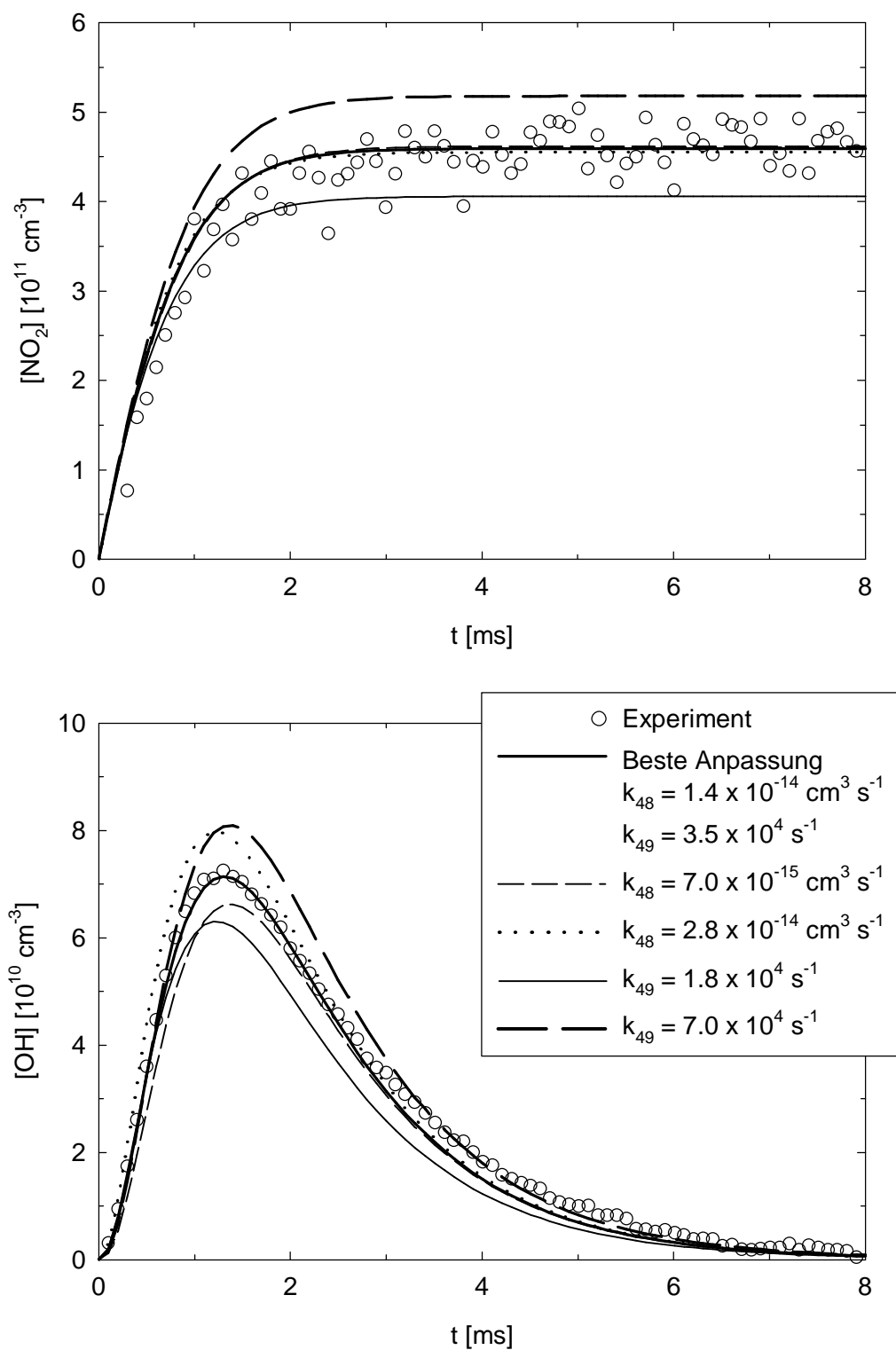


Abb. 3.22: Vergleich zwischen Experiment und Simulation der 1-Brombutanoxidation nach Photolyse bei 248 nm. Experimentelle Bedingungen: $p = 50 \text{ mbar}$, $T = 293 \text{ K}$, $[\text{O}_2] = 1.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $[\text{NO}] = 5.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $[\text{1-Brombutan}] = 2.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $[\text{1-Butyl}]_0 = 2.2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$.

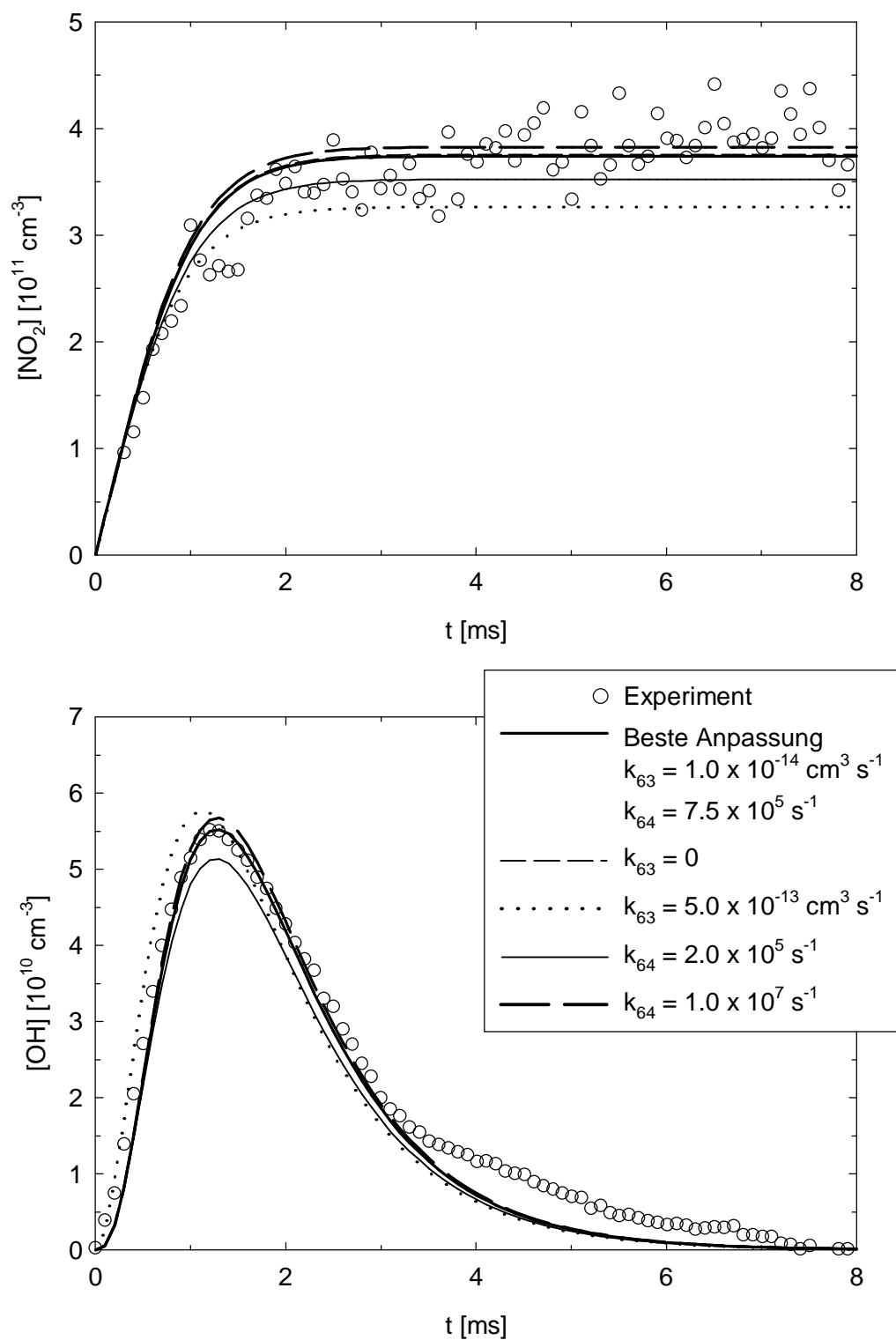


Abb. 3.23: Vergleich zwischen Experiment und Simulation der 1-Brompentanoxidation nach Photolyse bei 248 nm. Experimentelle Bedingungen: $p = 50 \text{ mbar}$, $T = 293 \text{ K}$, $[\text{O}_2] = 1.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $[\text{NO}] = 5.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $[\text{1-Brombutan}] = 2.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $[\text{1-Pentyl}]_0 = 1.3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$.

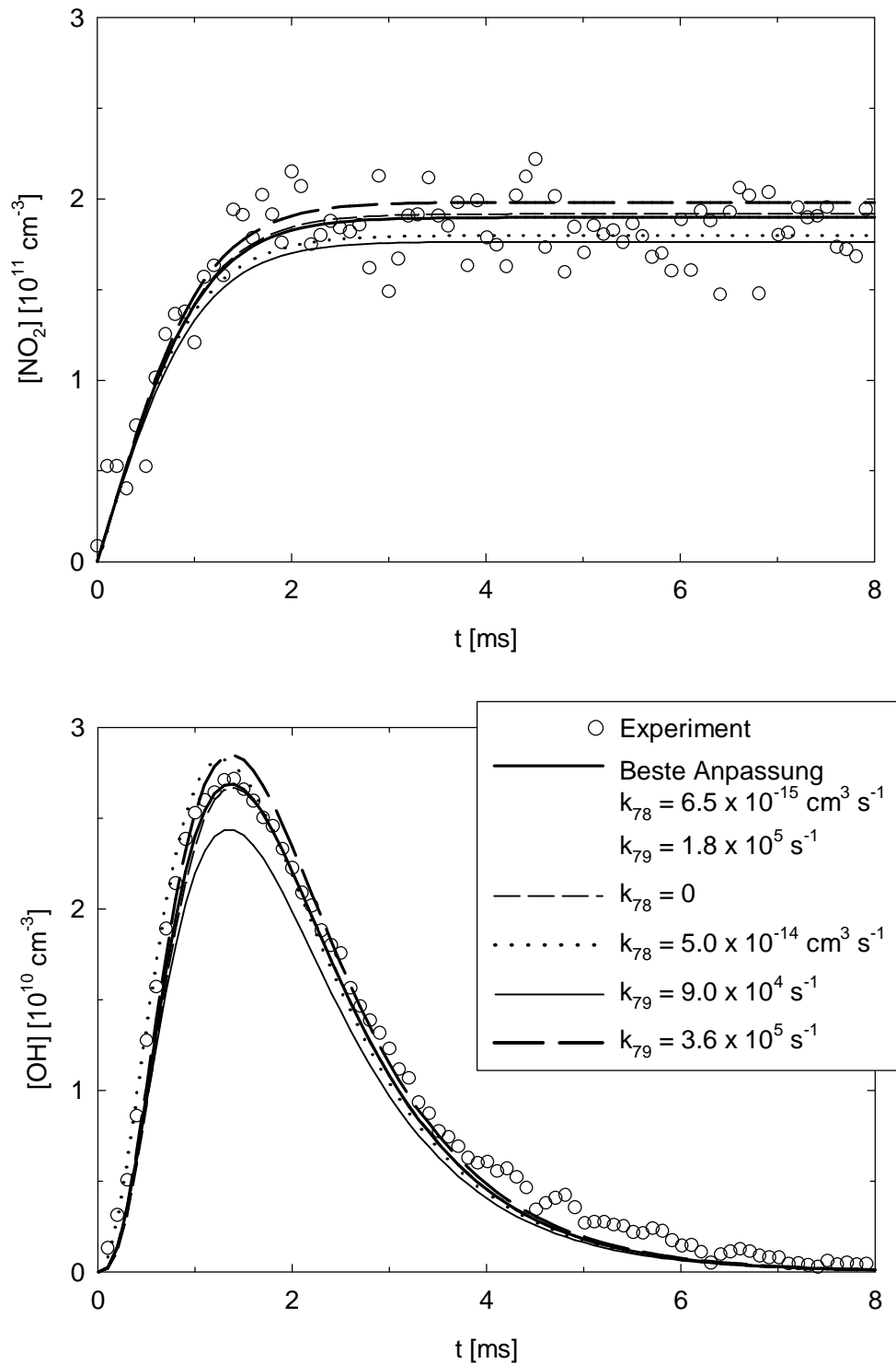


Abb. 3.24: Vergleich zwischen Experiment und Simulation der 2-Brompentoxydation nach Photolyse bei 248 nm. Experimentelle Bedingungen: $p = 50 \text{ mbar}$, $T = 293 \text{ K}$, $[\text{O}_2] = 1.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $[\text{NO}] = 5.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $[\text{2-Brompentan}] = 1.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $[\text{2-Pentyl}]_0 = 7.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$.

Obwohl nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit, lieferte die Untersuchung des 1-Butoxy-Radikalsystems ein semiquantitatives Ergebnis bezüglich der Reaktion der beteiligten organischen Peroxy-Radikale mit NO (vgl. Tabelle A.4). Diese Geschwindigkeitskonstanten sind bereits seit etwa Anfang der 70er untersucht worden. Trotzdem hat es in jüngster Zeit Anzeichen dafür gegeben, daß die seit ca. 25 Jahren bestimmten Geschwindigkeitskonstanten um einen Faktor zwei zu gering sind (EBERHARD und HOWARD, 1997 und 1996). Da die simulierten Profile äußerst sensitiv auf diese Peroxy/Oxy-Konversionen reagieren, wie bereits in Kapitel 2 weiter oben in diesem Abschnitts erläutert, erlaubt die Anpassung der simulierten Profile an die gemessenen auch Aussagen über k_{46} und k_{52} . In der Tat war eine optimale Anpassung mit den von EBERHARD und HOWARD gemessenen Werten nicht möglich. Insbesondere $t_{[OH]_{max}}$ konnte unter keinen Umständen an die gemessenen Profile angeglichen werden, stets lag das simulierte $t_{[OH]_{max}}$ deutlich vor dem gemessenen. Dies ist ein starkes Indiz dafür, daß die von EBERHARD und HOWARD gemessenen Geschwindigkeitskonstanten signifikant zu groß sind bzw. daß die aus der neuesten IUPAC-Empfehlung (ATKINSON et al, 1997) entnommenen Konstanten korrekt sind. In jüngerer Zeit wurden diese Geschwindigkeitskonstanten außerdem durch die Arbeit von PEETERS et al., 1992, bestätigt.

4.3.1 Reaktion mit Sauerstoff

In der Literatur ist bisher über eine einzige Untersuchung der Sauerstoffreaktion von 1-Butoxy-Radikalen berichtet worden. MORABITO und HEICKLEN, 1987, bestimmten k_{48} relativ zur Nitritbildung. Bei 293 K ermittelten sie einen Wert von $k_8 = 1.34 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Im Rahmen dieser Arbeit ist jedoch bereits ausführlich auf die Schwierigkeiten, die die relative Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten mittels Produktstudien mit sich bringt, eingegangen worden (vgl. Kapitel 3.2.2). Auch MORABITO und HEICKLEN verwendeten diese Methode zur Untersuchung der 1-Butoxy-Radikalreaktionen.

Die von ATKINSON, 1997b, in ihrer einfachsten Form angegebene SAR für primäre Alkoxy-Radikale ist:

$$k = 6.0 \times 10^{-14} \cdot \exp(-550 \text{ K}/T) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad \text{Glg (6)}$$

Sie liefert bei 293 K einen Wert von $k_8 = 9.2 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, in guter Übereinstimmung zu der hier experimentell gemessenen Geschwindigkeitskonstante. Wendet man jedoch die zweite SAR, Gleichung (4) aus Kapitel 3.2.1, an, ergibt sich $k_8 = 4.0 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Diese Abschätzung ist einen Faktor 3.5 kleiner als der experimentell bestimmte Wert. Hier wirken sich die erheblichen Unsicherheitsfaktoren von Gleichung (4) aus. Berücksichtigt man diese Unsicherheiten, muß eine Abweichung des abgeschätzten Wertes von der gemessenen Konstanten erwartet werden. Demzufolge ist die Übereinstimmung akzeptabel. Eine ebenso zufriedenstellende Übereinstimmung im Rahmen der jeweiligen Fehlergrenzen findet sich zwischen dem von MUND et al. für 1-Propoxy-Radikale gemessenen k_{48} von $(8.7 \pm 1.4) \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (MUND et al., 1998) und dem in dieser Arbeit bestimmten.

4.3.2 Isomerisierung der Alkoxy-Radikale

1-Butoxy-Radikale

Obwohl es eine ganze Reihe von Untersuchungen der Isomerisierung von 1-Butoxy-Radikalen in der Literatur gibt, sind bislang keine absoluten Bestimmungen von k_9 durchgeführt worden (ATKINSON, 1997b, NIKI et al., 1981, MORABITO und HEICKLEN, 1987, BALDWIN et al., 1977, COX et al., 1981). Alle diese Untersuchungen verwendeten die Relativmethode zur Bestimmung eines Verhältnisses von Geschwindigkeitskonstanten. Während MORABITO und HEICKLEN k_{49} relativ zur Nitritbildung gemessen haben, benutzten die übrigen Studien k_8 als Bezugskonstante. Erschwert wird ein direkter Vergleich der auf diese Weise berechneten k_9 mit dem hier vorgestellten Wert auch durch den Umstand, daß bis auf MORABITO und HEICKLEN alle bisherigen Untersuchungen bei ca. 1000 mbar durchgeführt worden sind. Nur MORABITO und HEICKLEN haben das Verhältnis k_{49}/k_{48} bei 533 mbar bestimmt.

Neben diesen experimentellen Untersuchungen gibt es auch eine erste grobe SAR für die Isomerisierungsreaktionen von Alkoxy-Radikalen (ATKINSON, 1997b). Diese stützt sich jedoch lediglich auf die wenigen bisher durchgeführten Untersuchungen von Alkoxy-Radikalreaktionen, die allesamt mit der Relativmethode durchgeführt worden sind. Zudem setzt sie die Isomerisierungskonstante nicht mit z.B. der Reaktionsenthalpie in Beziehung, sondern berücksichtigt ausschließlich die Temperatur. Unterschieden wird bei dieser SAR jedoch, ob das H-

Atom aus einer Methyl- oder einer Methylen-Gruppe abstrahiert wird. Für Isomerisierungen, bei denen das H-Atom aus einer Methyl-Gruppe abstrahiert wird lautet sie:

$$k = 2.4 \times 10^{11} \cdot \exp(-4170 \text{ K}/T) \text{ s}^{-1} \quad \text{Glg (7)}$$

Bei 298 K sowie 1000 mbar ergibt Gleichung (7) $k_{49} = 1.6 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$.

Tab. 3.4: Zusammenstellung der bekannten Isomerisierungsgeschwindigkeitskonstanten von 1-Butoxy-Radikalen bei $295 \pm 4 \text{ K}$ sowie 1000 und 50 mbar.

p [mbar]	k_{49} [s^{-1}]	Methode	Ref.
1000	1.4×10^5	Relativ zur O_2 -Reaktion	a
	1.8×10^5	Relativ zur O_2 -Reaktion	b
	1.6×10^5	SAR	c
	5.0×10^4	<i>ab initio</i> /RRKM	d
533	2.0×10^5	Relativ zur Nitritbildung	e
50	2.7×10^4	<i>ab initio</i> /RRKM	d
	$(3.5 \pm 2) \times 10^4$	Diese Arbeit	

a: COX et al., 1981, zur Berechnung von k_{49} ist $k_{48} = 9.5 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ verwendet worden; b: NIKI et al., 1981, zur Berechnung von k_{49} ist $k_{48} = 9.5 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ verwendet worden; c: ATKINSON, 1997b, über Gleichung (7); d: SOMNITZ, 1999; e: MORABITO und HEICKLEN, 1987, zur Berechnung von k_{49} ist $k_{\text{NO},\infty} = 3.8 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ verwendet worden

Wie schon bei den Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten von 2-Butoxy- bzw. 3-Pentoxy-Radikalen wird auch an dieser Stelle wieder die kombinierte *ab initio*/RRKM-Untersuchung von SOMNITZ, 1999, als Vermittler zwischen den Literaturstudien und der vorliegenden Arbeit eingesetzt, da nichts über die Druckabhängigkeit von k_{49} bekannt ist. Der theoretische Ansatz liefert ein k_{49} bei 50 mbar und 290 K von $2.7 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$, das bereits für die Sensitivitätstests herangezogen worden ist. Er ist damit in guter Übereinstimmung zum im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Wert von $(3.5 \pm 2) \times 10^4 \text{ s}^{-1}$. Gleichzeitig ist die Übereinstimmung des theoretischen

schen Wertes bei 1000 mbar und 298 K mit den Daten aus der Literatur zufriedenstellend. Dies umso mehr, wenn berücksichtigt wird, daß ein Fehler von $\pm 1 \text{ kcal mol}^{-1}$ in der berechneten kritischen Energiebarriere in etwa einem Fehler der resultierenden Isomerisierungskonstanten von einem Faktor fünf entspricht. Außerdem sind aufgrund der relativen Bestimmung bzw. einfacher Abschätzung, die Literaturdaten mit einem erheblichen Fehler behaftet. Die momentan zugänglichen Isomerisierungskonstanten für 1-Butoxy-Radikale sind in Tabelle 3.4 zusammengefaßt. Außerdem ist in Abbildung 3.25 die von SOMNITZ berechnete Fall-off-Kurve sowie die experimentellen bzw. abgeschätzten Werte für k_9 dargestellt.

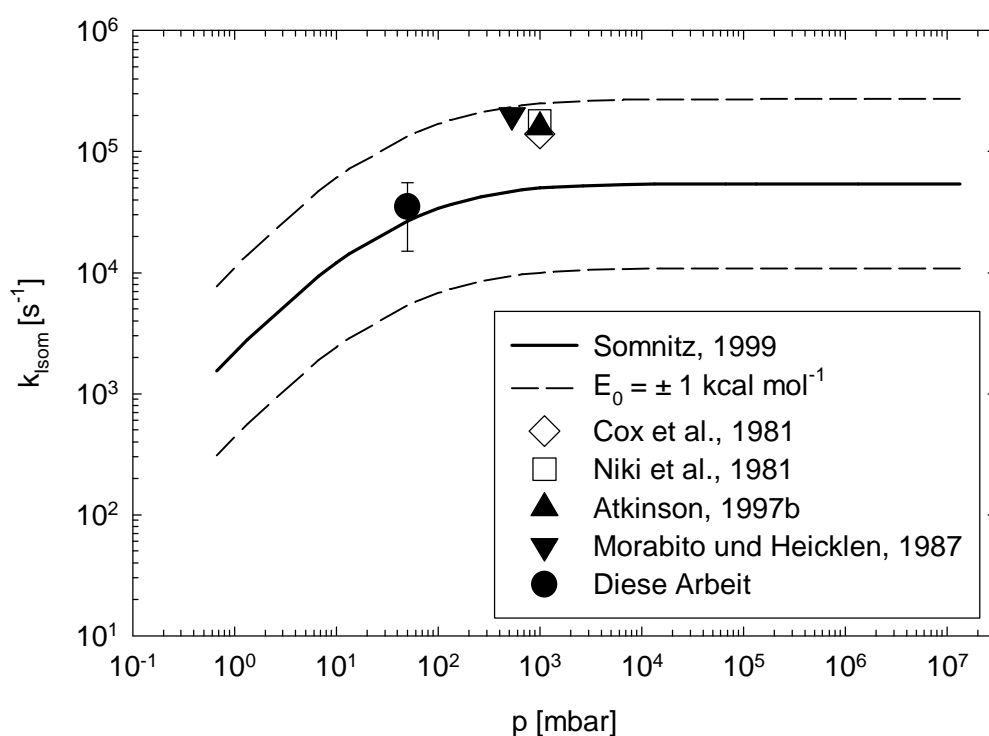


Abb. 3.25: Aus der *ab initio*/RRKM-Untersuchung (SONNITZ, 1999) folgende Fall-off-Kurve für die Isomerisierung von 1-Butoxy-Radikalen bei 290 K. Mit eingezeichnet sind alle verfügbaren experimentellen bzw. abgeschätzten Daten.

2-Pentoxo-Radikale

Die Isomerisierung von 2-Pentoxo-Radikalen ist bisher zweimal untersucht worden (ATKINSON et al., 1995, DOBE et al., 1986). Beide Studien konnten keinen absoluten Wert für k_9 angeben und beide benutzten Produktstudien, um Rückschlüsse auf k_9 zu ziehen. Die bisher bestimmten Isomerisierungskonstanten sind $2.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ (ATKINSON et al., 1995) und $6 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ (DOBE

et al., 1986). Außerdem kann mit Hilfe von Gleichung (7) $k_{79} = 1.6 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ abgeschätzt werden. Die Übereinstimmung der bisher gemessenen Isomerisierungskonstanten ist zufriedenstellend. Alle zugänglichen Isomerisierungskonstanten für 2-Pentoxy-Radikale sind in Tabelle 3.5 zusammengefaßt.

Tab. 3.5: Zusammenstellung der bekannten Isomerisierungsgeschwindigkeitskonstanten von 2-Pentoxy-Radikalen bei $295 \pm 4 \text{ K}$ sowie 1000 und 50 mbar.

p [mbar]	k_{79} [s^{-1}]	Methode	Ref.
	2.5×10^5	Relativ zur O_2 -Reaktion	a
1000	6.5×10^3	Relativ zum Zerfall	b
	1.6×10^5	SAR	c
	4.1×10^5	<i>ab initio</i> /RRKM	d
50	1.5×10^5	<i>ab initio</i> /RRKM	d
	$(1.8 \pm 1) \times 10^5$	Diese Arbeit	

a: ATKINSON et al., 1995, zur Berechnung von k_{79} ist $k_{78} = 8 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ verwendet worden; b: DOBE et al., 1986, zur Berechnung von k_{79} ist $k_{80} = 9.3 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ verwendet worden; c: ATKINSON, 1997b, über Gleichung (7); d: SOMNITZ, 1999

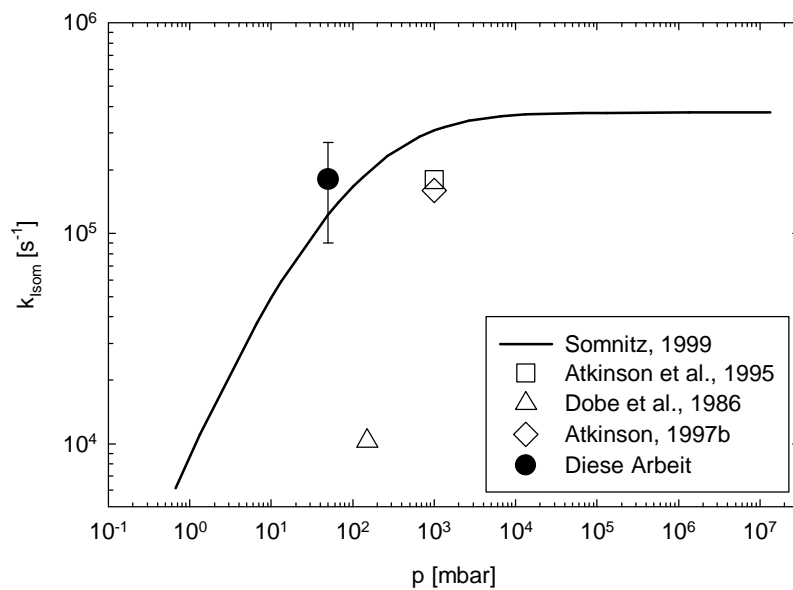


Abb. 3.26: Aus der *ab initio*/RRKM-Untersuchung (SONNITZ, 1999) folgende Fall-off-Kurve für die Isomerisierung von 2-Pentoxy-Radikalen bei 290 K. Mit eingezeichnet sind alle verfügbaren experimentellen Daten.

In Abbildung 3.26 ist außer den experimentellen Werten auch die Fall-off-Kurve, die sich aus der *ab initio*/RRKM-Studie von SOMNITZ, 1999, ergibt, zusammen mit dem in dieser Arbeit bestimmten k_{79} eingezeichnet. Auffällig ist der niedrige Wert, den DOBE et al. relativ zum Zerfall ermittelt haben. Zwar wurde in dieser älteren Untersuchung Helium und nicht Stickstoff als Badgas verwendet, doch ist fraglich, ob dieser Unterschied die erhebliche Abweichung zu den übrigen experimentellen und theoretischen Isomerisierungskonstanten erklären kann. Die Abbildung verdeutlicht ganz klar, daß weitere Studien dieser Reaktion dringend erforderlich sind.

5 UV-Absorptionsspektren und OH-Geschwindigkeitskonstanten

5.1 UV-Absorptionsspektren

Die Charakterisierung der Brombutane und -pentane wurde durch die Aufzeichnung von Absorptionsspektren im Wellenlängenbereich von 220 bis 340 nm durchgeführt. Dazu wurde die in Kapitel II.3 beschriebene Apparatur und die dort erwähnten experimentellen Bedingungen verwendet. Die erhaltenen Spektren sind in den Abbildungen 3.27 (1- und 2-Brombutan) sowie 3.28 (1-, 2- und 3-Brompentan) dargestellt. Sie zeigen für alle untersuchten Bromalkane eine stetig abfallende Absorption, d.h. das Maximum der registrierten Bande ist nicht erfaßt worden, obwohl die verwendete Deuteriumlampe Licht auch unterhalb von 220 nm emittiert. Dies liegt daran, daß die Quarzfasern, die Referenz und Absorptionssignal dem Spektrographen zuführen (s. Abb. 2.12), für Wellenlängen unterhalb von 220 nm nicht mehr ausreichend transparent sind.

Obwohl keine Gasphasenspektren in der Literatur zum Vergleich mit den in dieser Arbeit ermittelten Spektren zur Verfügung stehen, kann ein solches Aussehen der Bromalkanspektren erwartet werden. Aufgrund der bekannten 1- und 2-Iodbutanspektren lassen sich Rückschlüsse ziehen. Diese weisen im Bereich von 220 bis 300 nm eine einzelne Bande auf. Die Wellenlängen maximaler Absorption liegen bei 257.5 nm für 1-Iodbutan und 261.3 nm für

2-Iodbutan (HEIN, 1996). Aufgrund des hypsochromen Effektes der Bromatome ist diese Bande, die einem $n \rightarrow \sigma^*$ -Übergang entspricht (HESSE et al., 1991), für Bromalkane zu kürzeren Wellenlängen verschoben, so daß lediglich der langwellige Ausläufer oberhalb von 220 nm beobachtet werden kann. Da keines der Bromalkane über ausgedehnte Chromophore, wie z.B. konjugierte C=C-Doppelbindungen oder C=O-Bindungen verfügt, ist nicht damit zu rechnen, daß sich weitere Absorptionsbanden zu längeren Wellenlängen hin anschließen, da der beobachtete $n \rightarrow \sigma^*$ -Übergang bereits den energetisch günstigsten Übergang darstellt.

Die in den Abbildungen 3.27 und 3.28 dargestellten Spektren verdeutlichen den bathochromen Effekt von Alkyl-Gruppen. Man erkennt, daß die Banden für die sekundären Brombutane bzw. -pentane leicht zu größeren Wellenlängen verschoben sind. Demgegenüber unterscheiden sich die Spektren von 2- und 3-Brompentan nicht merklich voneinander, da der Übergang von einer Methyl- zu einer Ethyl-Gruppe keine signifikante Änderung des bathochromen Effekts bewirkt.

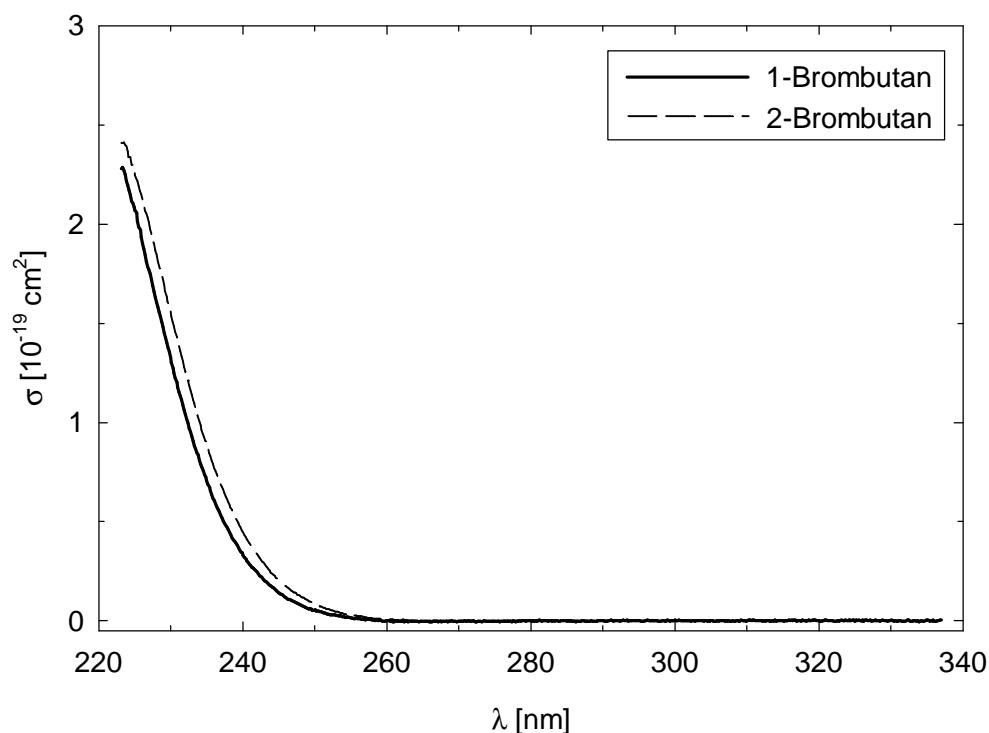


Abb. 3.27: UV-Absorptionsspektren primärer und sekundärer Brombutane im Wellenlängenbereich von 220 bis 340 nm. $p = 300 \text{ mbar}$, $T = 293 \text{ K}$, $[\text{Brombutan}] = 1.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

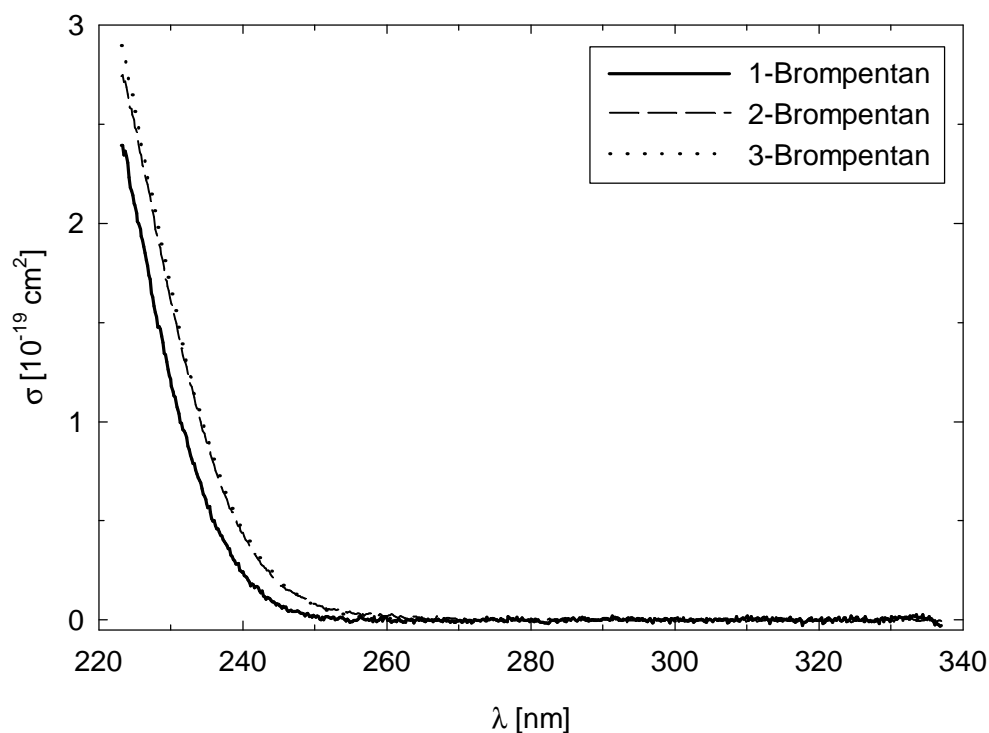


Abb. 3.28: UV-Absorptionsspektren primärer und sekundärer Brompentane im Wellenlängenbereich von 220 bis 340 nm. $p = 300$ mbar, $T = 293$ K, $[\text{Brompentan}] = 7.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

5.2 OH-Geschwindigkeitskonstanten

5.2.1 Systematik der Auswertung

Die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen von OH-Radikalen mit den Brombutanen und -pentanen wurden unter Bedingungen pseudo-erster Ordnung gemessen, d.h. die Konzentration des Reaktanden war mindestens einen Faktor 10 größer, als die der OH-Radikale, so daß sie als konstant angesehen werden kann. Dabei wurde die Abnahme der OH-Radikalkonzentration direkt beobachtet. Die Messungen erfolgten bei einer Temperatur von 293 K und einem Gesamtdruck im Reaktor von 50 mbar. Aus der Auftragung des natürlichen Logarithmus der gemessenen OH-Konzentration gegen die Reaktionszeit kann als Geradensteigung unmittelbar eine Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung (k_{st}) erhalten werden.

$$\frac{d[\text{OH}]}{dt} = -k_{2\text{nd}} \cdot [\text{Reaktand}] \cdot [\text{OH}] \quad \text{Glg (8)}$$

$$\frac{d[\text{OH}]}{dt} = -k_{1\text{st}} \cdot [\text{OH}] \quad \text{Glg (9)}$$

$$\frac{d \ln[\text{OH}]}{dt} = -k_{1\text{st}} \quad \text{Glg (10)}$$

Trägt man diese gegen die zugrundeliegende Reaktandenkonzentration auf, erhält man die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung ($k_{2\text{nd}}$).

$$k_{1\text{st}} = k_{2\text{nd}} \cdot [\text{Reaktand}] \quad \text{Glg (11)}$$

$$k_{2\text{nd}} = \frac{[\text{Reaktand}]}{k_{1\text{st}}} \quad \text{Glg (12)}$$

Eine Komplikation dieses Verfahrens kann dadurch entstehen, daß, wie in den vorangehenden Kapiteln dargelegt, die Bromalkane selbst bei 248 nm, der Wellenlänge, die zur Erzeugung von OH-Radikalen aus HNO_3 verwendet wurde, photolysiert werden. Tabelle 2.2 und die weiter oben in diesem Kapitel präsentierten Spektren verdeutlichen, daß die Absorptionsquerschnitte der Brombutane und -pentane in derselben Größenordnung liegen, wie der von HNO_3 . Eine in signifikantem Maße erfolgende Photolyse der Bromalkane hätte zwei, für die Messung der OH-Geschwindigkeitskonstanten wesentliche, Auswirkungen. Erstens würde die Reaktandenkonzentration erniedrigt, was zu einer Verfälschung des $k_{2\text{nd}}$ führen würde, das mit Hilfe der Reaktandenkonzentration bestimmt werden muß. Schwerer wiegt jedoch, daß durch die Bildung von Bromatomen und Alkyl-Radikalen eine nicht bekannte und daher nicht zu berücksichtigende Radikalchemie initiiert werden könnte. Die Auswirkungen solcher unerwünschter Reaktionen könnten die gemessenen OH-Geschwindigkeitskonstanten verfälschen.

Einen ersten Hinweis, ob sich die Bromalkanphotolyse tatsächlich störend auf die Messung der OH-Geschwindigkeitskonstanten ausgewirkt hat, liefert die von FACSIMILE berechnete Startkonzentration der Butyl- und Pentyl-Radikale. Diese lag, abhängig von der einge-

strahlten Excimer-Laserpulsenergie sowie der Brombutan- bzw. -pentankonzentration, bei $(1 - 2) \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. Dies entspricht einem photolysierten Anteil des Bromalkans von typischerweise weniger als 1% der eingesetzten Bromalkanmenge. Es folgt somit, daß die zusätzliche Erniedrigung der Bromalkankonzentration aufgrund der Photolyse vernachlässigt werden kann. Außerdem ist die Menge an photolytisch produzierten Bromatomen und Alkyl-Radikalen zu gering, als daß eine Störung der Reaktion von OH-Radikalen mit dem Bromalkan erfolgen könnte, d.h. der weitaus größte Teil der OH-Radikale reagiert mit dem Bromalkan.

Um letzte Gewißheit hinsichtlich einer möglichen Störung der OH-Geschwindigkeitskonstantenmessung durch die Bromalkanphotolyse zu erhalten, wurden die Messungen unter Variation der in den Reaktor eingekoppelten Pulsenergie durchgeführt. Da die unerwünschte Bromalkanphotolyse von der einfallenden Pulsenergie des Excimer-Lasers abhängig ist, kann eine Überprüfung, ob sich die Bromalkanphotolyse tatsächlich störend auf die Messung der OH-Geschwindigkeitskonstanten auswirkt, relativ leicht dadurch erfolgen, daß energieabhängige k_{2nd} bestimmt werden. Mit zunehmendem Einfluß der störenden Bromalkanphotolyse müssen die ermittelten k_{2nd} immer stärker von ihrem „echten“ Wert abweichen. Der „echte“ Wert des k_{2nd} , die OH-Geschwindigkeitskonstante (k_{OH}) ergibt sich dann aus einer Extrapolation der energieabhängigen k_{2nd} auf eine Pulsenergie von null, bei der der störende Einfluß der Bromalkanphotolyse nicht mehr gegeben wäre. Es gilt also: $k_{OH} = k_{2nd, 0 \text{ Photonen}}$.

Eine Variation der durch den Excimer-Laser gelieferten Photolyseenergie bei gegebener Wellenlänge (248 nm) kann prinzipiell auf zwei Arten erfolgen. Zum einen altert die Gasmischung des aktiven Mediums mit einer Zeitkonstante von wenigen Tagen. Bedingt dadurch sinkt die Ausgangsleistung des Lasers um mehrere 10% täglich. Außerdem kann der Excimer-Laserstrahl gezielt durch Quarzküvetten, die in den Strahlengang gebracht werden, bevor der Laserstrahl in den Reaktor eingespiegelt wird, abgeschwächt werden. Beide Verfahren bzw. Prozesse ermöglichen es, die Pulsenergie des Excimer-Laser bei gegebener Wellenlänge über einen weiten Bereich zu variieren.

Am Beispiel des 2-Brombutans soll die Untersuchung der Energieabhängigkeit verdeutlicht werden. Abbildung 3.29 stellt ein k_{st} -vs.-[2-Brombutan]-Diagramm dar. Eingezeichnet sind Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung als Funktion der zugehörigen 2-Brombutankonzentration. Die Messungen sind sowohl bei 14.4 als auch bei 31.6 mJ relativer Pulsenergie durchgeführt worden. Deutlich ist jedoch zu erkennen, daß die resultierenden k_{2nd}

von der Pulsenergie unabhängig sind. Tatsächlich wurde eine Energieabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung von der eingestrahlten Pulsenergie bei keinem der in dieser Arbeit untersuchten Brombutane und -pentane gefunden. Demnach sind die weiter oben aufgeführten Überlegungen, die Auswirkungen der minimalen Bromalkanphotolyse betreffend als korrekt anzusehen, und Störungen der OH-Geschwindigkeitskonstantenmessungen können ausgeschlossen werden.

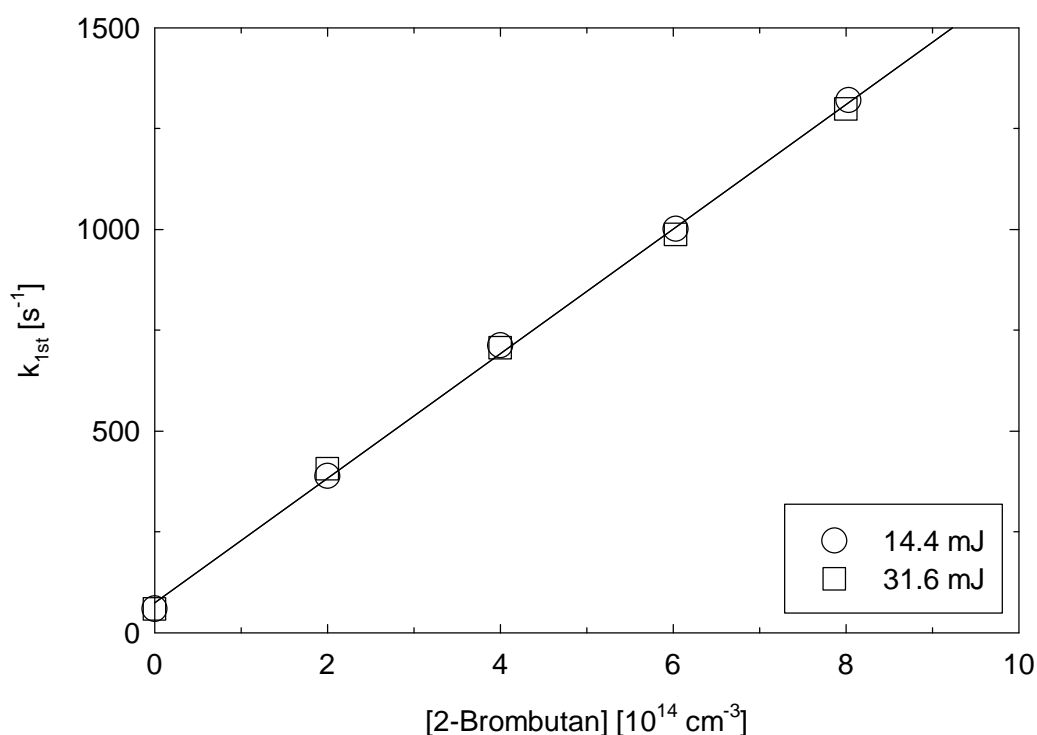


Abb. 3.29: k_{1st} -vs.-[2-Brombutan]-Diagramm zur Untersuchung einer eventuellen Energieabhängigkeit der k_{2nd} , die einen störenden Einfluß der 2-Brombutanphotolyse anzeigen würde.

5.2.2 Ermittelte OH-Geschwindigkeitskonstanten

Die gemessenen OH-Geschwindigkeitskonstanten sind in der folgenden Tabelle entsprechenden Literaturdaten, soweit verfügbar, gegenübergestellt. Der Vergleich zwischen den in dieser Arbeit bestimmten OH-Geschwindigkeitskonstanten und den Werten für 1-Brombutan und 1-Brompentan zeigt, daß die aus DONAGHTY et al., 1993, entnommenen erheblich größer sind. Da es sich bei der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten in dieser Arbeit um eine absolute Messung handelt, die Literaturstudie jedoch eine relative Bestimmung durchgeführt hat,

sind größere Diskrepanzen zu erwarten. Diese haben ihre Ursache in der verwendeten Referenzreaktion bzw. ihrer Geschwindigkeitskonstante. DONAGHTY et al. haben die Geschwindigkeitskonstanten der Brombutane und -pentane relativ zur Reaktion von OH-Radikalen mit Cyclohexan gemessen. Für die Referenzreaktion haben sie eine Geschwindigkeitskonstante von $k_{\text{Ref}} = 7.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (ATKINSON und ASCHMANN, 1992), die ihrerseits wiederum aus Relativmessungen stammt, verwendet. Benutzt man zur Berechnung der gesuchten OH-Geschwindigkeitskonstanten jedoch das von NIELSEN et al., 1986, absolut gemessene $k_{\text{Ref}} = 5.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, ergeben sich die in Tabelle 3.6 in Klammern aufgeführten Werte. Diese stimmen mit den hier ermittelten OH-Geschwindigkeitskonstanten von 1-Brombutan und 1-Brompentan sehr gut überein.

Tab. 3.6: Gemessene OH-Geschwindigkeitskonstanten und Vergleich mit Literaturwerten. Literaturwerte aus DONAGHTY et al., 1993, Werte in Klammern Neuberechnet nach NIELSEN et al., 1986.

Reaktand	$k_{\text{OH}} [\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$	Literaturwert $[\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$
1-Brombutan	$(1.9 \pm 0.4) \times 10^{-12}$	2.4×10^{-12} (1.7×10^{-12})
2-Brombutan	$(1.6 \pm 0.3) \times 10^{-12}$	
1-Brompentan	$(2.8 \pm 0.6) \times 10^{-12}$	4.0×10^{-12} (2.9×10^{-12})
2-Brompentan	$(2.5 \pm 0.5) \times 10^{-12}$	
3-Brompentan	$(2.5 \pm 0.5) \times 10^{-12}$	

6 NOCON-Faktoren

6.1 Bedeutung und Nutzen

Der NOCON-Faktor eines gegebenen VOCs ist definiert als das Verhältnis aus der im Zuge des oxidativen Abbaus gebildeten NO_2 -Menge, $\Delta[\text{NO}_2]$, und der Menge des oxidierten VOCs, $\Delta[\text{VOC}]$ (HOFFMANN et al., 1995):

$$\text{NOCON} = \Delta[\text{NO}_2]/\Delta[\text{VOC}] \quad \text{Glg (13)}$$

Der praktische Nutzen von NOCON-Faktoren liegt darin, daß mit ihrer Hilfe die Geschwindigkeit der NO₂-Produktion unter troposphärischen Bedingungen mathematisch beschrieben werden kann. Da, wie im einleitenden Abschnitt erläutert, NO₂ leicht photolysiert werden kann und somit maßgeblich an der Bildung troposphärischen Ozons beteiligt ist, erlaubt die Aussage über das zeitliche Verhalten der NO₂-Produktion auch Aussagen über die sich daraus ergebende O₃-Konzentration. Diese ist während photochemischer Smogepisoden von besonderer Bedeutung. Werden neben dem Ausgangs-VOC auch die durch die Oxidation gebildeten Produkte berücksichtigt [Reaktionen (95) und (96)], gilt für die NO₂-Produktion Gleichung (14).



$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_{\text{OH,VOC}} \cdot [\text{OH}] \cdot [\text{VOC}] \cdot \text{NOCON}_{\text{VOC}} + [\text{OH}] \cdot \sum_i k_{\text{OH,Prod}_i} \cdot [\text{Prod}_i] \cdot \text{NOCON}_{\text{Prod}_i} \quad \text{Glg (14)}$$

$k_{\text{OH,VOC}}$ OH-Geschwindigkeitskonstante des Ausgangs-VOCs

$\text{NOCON}_{\text{VOC}}$ NOCON-Faktor des Ausgangs-VOCs

$k_{\text{OH,Prod}_i}$ OH-Geschwindigkeitskonstante des Produktes i

$\text{NOCON}_{\text{Prod}_i}$ NOCON-Faktor des Produktes i

Sie verdeutlicht, daß die zeitliche Entwicklung der NO₂-Konzentration, unabhängig vom individuellen Mechanismus der VOC-Oxidation, nur von drei Parametern abhängt:

- Den OH-Geschwindigkeitskonstanten des Ausgangs-VOCs und der entstehenden Produkte.
- Der räumlichen und zeitlichen Verteilung der OH- und der VOC-Konzentrationen.

- Den NOCON-Faktoren des Ausgangs-VOCs und der Produkte.

Während OH-Geschwindigkeitskonstanten für eine große Anzahl verschiedenster VOCs aus Labormessungen bekannt sind (vgl. z.B. das vorhergehende Kapitel) oder mit Hilfe geeigneter SARs abgeschätzt werden können, sind die troposphärischen Konzentrationen von OH-Radikalen und einer Reihe von VOCs aus Modellrechnungen bzw. Feldmeßkampagnen prinzipiell zugänglich. Lediglich die benötigten NOCON-Faktoren sind bisher nicht bekannt.

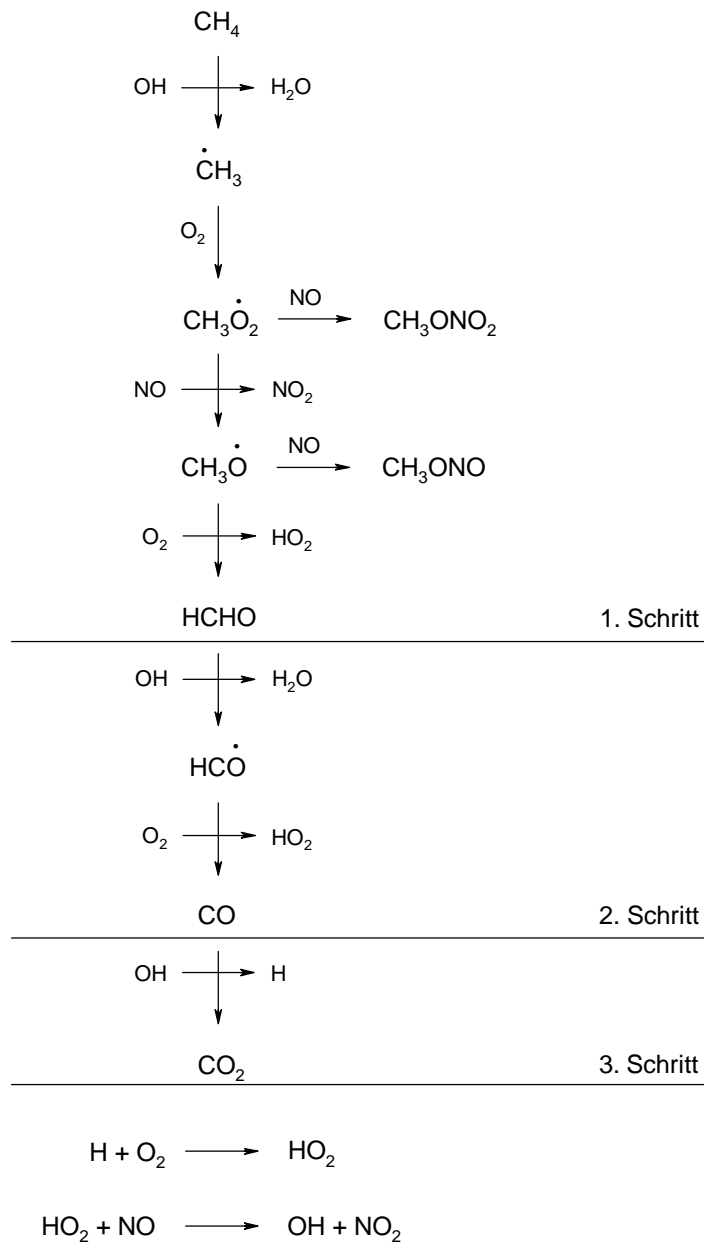


Abb. 3.30: Vollständiger Abbaumechanismus von Methan bis hin zu CO₂. Deutlich sind die drei einzelnen Oxidationsschritte zu erkennen.

Ein weiterer entscheidender Vorteil von NOCON-Faktoren liegt darin, daß sie einen vollständigen Schritt innerhalb eines beliebig komplizierten Oxidationsmechanismus in nur einem Parameter zusammenfassen. Abbildung 3.30 verdeutlicht den vollständigen Oxidationsmechanismus von Methan das vollständig zum CO_2 oxidiert worden ist. Deutlich ist zu erkennen, daß der Mechanismus formal in drei Schritte unterteilt werden kann. Zur vollständigen Beschreibung des gesamten Mechanismus müssen nur die Produkte, hier Formaldehyd und CO , sowie die NOCON-Faktoren der einzelnen Schritte bekannt sein. Der entscheidende Vorteil eines solchen einheitlichen Parameters liegt in der Tatsache, daß die vollständigen Oxidationsmechanismen auch strukturell relativ einfacher VOCs außerordentlich kompliziert sein können. Dies kann sowohl an Abbildung 3.30 als auch an Abbildung 1.1 im einleitenden Abschnitt der vorliegenden Arbeit erkannt werden.

Da NOCON-Faktoren einen kompletten Oxidationsschritt erfassen, sind sie von allen Parametern, die ihrerseits die Oxidation beeinflussen, abhängig. Insbesondere sind dies die Temperatur, der Druck und die NO -Konzentration. Letztere hat einen großen Einfluß auf Oxidationsmechanismen und damit NOCON-Faktoren, da es im Zuge des Mechanismus zur Bildung organischer Nitrite bzw. Nitrate kommen kann. Da diese Additionsreaktionen kettenabrechend wirken, verhindern sie die Produktion von NO_2 in einem gegebenen Oxidationsschritt und verringern somit dessen NOCON-Faktor.

6.2 Experimentelle Bestimmung

Die Messung von NOCON-Faktoren ist mit einigen Schwierigkeiten verbunden, da gleichzeitig sowohl NO_2 - als auch VOC-Konzentrationen mit großer Genauigkeit bestimmt werden müssen. Häufig werden VOC-Konzentrationen mittels gaschromatographischer oder FTIR-spektrometrischer Methoden gemessen. Diese zeichnen sich jedoch durch relativ hohe Nachweisgrenzen aus. Um große Umsätze zu erreichen, die mit diesen Standardanalysemethoden genau nachgewiesen werden können, werden entsprechend lange Reaktionszeiten benötigt. Diese langen Reaktionszeiten, typischerweise im Bereich einiger Minuten bis hin zu einigen Stunden, besitzen jedoch den entscheidenden Nachteil, daß die Konzentrationen der Oxidationsprodukte so hohe Werte erreichen können, daß auch sie in signifikantem Maße oxidiert wer

den. Auf diese Weise beobachtet man eine „zusammengesetzte“ Oxidation, bei der das gemessene $\Delta[\text{NO}_2]$ nicht mehr eindeutig einem einzigen VOC, entweder dem Ausgangs-VOC oder einem der Reaktionsprodukte, zugeordnet werden kann, so daß eine Bestimmung individueller NOCON-Faktoren unmöglich wird. Diese Schwierigkeit kann nur durch eine hinreichend schnell ablaufende Oxidation umgangen werden. Hier bietet sich erneut die bereits ausführlich dargelegte PLP-LLPA-LiF-Apparatur zur Studie schneller Radikalreaktionen in der Gasphase an.

Da die vorliegende Apparatur VOCs nicht direkt nachweisen kann, muß $\Delta[\text{VOC}]$ indirekt bestimmt werden. Dagegen kann $\Delta[\text{NO}_2]$ direkt und sehr genau gemessen werden. In der vorliegenden Arbeit wurden NOCON-Faktoren dadurch bestimmt, daß die Oxidation durch Chloratome, die photolytisch leicht aus Cl_2 gebildet werden können, initiiert wurde. Mit Hilfe der in den Reaktor eingekoppelten Excimer-Laserenergie kann die anfängliche Konzentration der Cl-Atome, $[\text{Cl}]_0$, über Gleichung (1) in Abschnitt II berechnet werden. Geht man weiterhin davon aus, daß die Cl-Atome schnell und quantitativ mit dem zu untersuchenden VOC reagieren, so daß keine weiteren Cl-Verlustreaktionen zu berücksichtigen sind, gilt in erster Näherung:

$$\text{NOCON} = \Delta[\text{NO}_2]/[\text{Cl}]_0 \quad \text{Glg (15)}$$

Dieser Ansatz berücksichtigt aber nicht die Bildung von OH-Radikalen im Zuge der ablaufenden Oxidation über Reaktion (17):



deren Hauptverlustreaktion die Umsetzung mit dem VOC ist (vgl. Kapitel 3.1.1). Auf diese Weise wird $\Delta[\text{VOC}]$ erheblich verändert und die über Gleichung (15) berechneten NOCON-Faktoren werden verfälscht.

Gleichung (15) behält jedoch ihre Gültigkeit uneingeschränkt, wenn die Reaktion der OH-Radikale mit dem zu untersuchenden VOC nicht ablaufen kann, weil z.B. OH vollständig mit NO abgefangen wird:



Für eine korrekte quantitative Beschreibung von Oxidationsmechanismen, wie sie in den Kapiteln 3 und 4 dieses Abschnitts gegeben wurde, muß diese Reaktion stets berücksichtigt werden. Daher ist sie in den Tabellen A.1 bis A.6 in Anhang A stets enthalten.

Eine Komplikation dieses Verfahrens entsteht dadurch, daß auch Cl-Atome mit NO reagieren:



Es muß somit sichergestellt sein, daß einerseits die Cl-Atome möglichst quantitativ mit dem VOC reagieren, und daß andererseits die entstehenden OH-Radikale möglichst vollständig durch NO abgefangen werden. Mathematisch lassen sich diese beiden Bedingungen anhand der entsprechenden Reaktionsraten veranschaulichen, wobei ein Umsatz in der Parallelreaktion von $\leq 10\%$ akzeptiert wird:

- Damit OH-Radikale möglichst quantitativ mit NO und nicht mit dem VOC reagieren, muß gelten:

$$k_{19} \cdot [\text{NO}] \geq k_{\text{OH}+\text{VOC}} \cdot [\text{VOC}]_{\text{max}} \quad \text{Glg (16)}$$

- Damit sichergestellt ist, daß alle Cl-Atome mit dem VOC und nicht mit NO reagieren, muß außerdem gelten:

$$k_{\text{Cl}+\text{VOC}} \cdot [\text{VOC}]_{\text{min}} \geq k_{97} \cdot [\text{NO}] \quad \text{Glg (17)}$$

In den Gleichungen (16) und (17) ist lediglich die NO-Konzentration ein frei wählbarer Parameter. Die NO-Konzentration wurde aus Gründen der Handhabbarkeit und des NO_2 -Nachweises zu $[\text{NO}] = 5.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ gewählt. Die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen (17) und (97) können der Literatur entnommen werden: $k_{17} = 7.6 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ und $k_{97} = 1.1 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (DEMORE et al., 1997). Die Konzentration des VOCs muß zwischen $[\text{VOC}]_{\text{min}}$

und $[\text{VOC}]_{\text{max}}$ liegen, wobei diese Konzentrationsgrenzwerte in Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{OH}+\text{VOC}}$ und $k_{\text{Cl}+\text{VOC}}$ für jeden VOC individuell berechnet werden müssen.

Zwei Beispielrechnungen sollen das Verfahren näher erläutern. Für Ethan betragen die Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{OH}+\text{Ethan}} = 2.4 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ und $k_{\text{Cl}+\text{Ethan}} = 5.6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (ATKINSON et al, 1997). Setzt man sie in die obigen Gleichungen ein und löst diese nach $[\text{Ethan}]_{\text{min}}$ bzw. $[\text{Ethan}]_{\text{max}}$ auf, erhält man $[\text{Ethan}]_{\text{min}} = 9.8 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ und $[\text{Ethan}]_{\text{max}} = 1.6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Acetaldehyd mit OH-Radikalen und Cl-Atomen betragen 1.6×10^{11} und $7.2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (ATKINSON et al, 1997). Daraus ergeben sich die Konzentrationen $[\text{Acetaldehyd}]_{\text{min}} = 7.6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ und $[\text{Acetaldehyd}]_{\text{max}} = 2.4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. Wie man sieht, gibt es für Acetaldehyd kein sinnvolles Konzentrationsintervall, in dem die Bedingungen der Gleichungen (16) und (17) erfüllt sind. Der Anteil der Cl-Atome, die mit NO reagieren, ist für Acetaldehyd größer als 10%. Indem das Verhältnis der Reaktionsraten für die Umsetzung von Cl-Atomen mit Acetaldehyd und mit NO berechnet wird, können trotzdem Aussagen über den NOCON-Faktor gemacht werden. Die oben genannten Geschwindigkeitskonstanten und Konzentrationen ergeben ein Verzweungsverhältnis für die Reaktion von Cl-Atomen mit Acetaldehyd von 0.72, d.h. 28% der photolytisch erzeugten Cl-Atome reagiert mit NO und nicht, wie eigentlich gewünscht, mit dem Aldehyd. Daraus folgt, daß die mittels der Excimer-Laserenergie errechnete Cl-Atomstartkonzentration mit 0.72 zu korrigieren ist, damit Gleichung (15) zur Bestimmung des NOCON-Faktors verwendet werden kann. Auswirkungen auf $\Delta[\text{NO}_2]$ hat die verstärkte Reaktion von Cl-Atomen mit NO nicht, da ClNO auf der Zeitbasis der NOCON-Messungen ein stabiles Produkt ist, das nicht zur NO₂-Produktion beiträgt. Damit muß ausschließlich $\Delta[\text{VOC}]$ bzw. $[\text{Cl}]_0$ korrigiert werden.

Analoge Rechnungen und Überlegungen können für alle untersuchten VOCs durchgeführt werden. Dabei zeigt sich, daß ähnliche Schwierigkeiten, wie eben für Acetaldehyd beschrieben, nur noch für Propionaldehyd auftreten. Für alle anderen VOCs existiert dagegen ein sinnvolles Konzentrationsintervall. Tabelle A.7 in Anhang A stellt für die untersuchten VOCs Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion mit OH-Radikalen und Cl-Atomen sowie die sich daraus errechnenden minimalen und maximalen VOC-Konzentrationen zusammen.

Tab. 3.7: Gemessene NOCON-Faktoren. Experimentelle Bedingungen: $p = 50$ mbar, $T = 293$ K, $[O_2] = 1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $[NO] = 5.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $[VOC] \approx [VOC]_{\max}$ aus Tabelle A.7.

VOC	NOCON	VOC	NOCON
Methan	2.0 ± 0.8	2,3-Dimethylbutan	2.8 ± 1.1
Ethan	1.9 ± 0.8	2-Methylpentan	3.0 ± 1.2
Propan	1.9 ± 0.8	3-Methylpentan	3.0 ± 1.2
n-Butan	3.1 ± 1.2	Cyclohexan	2.9 ± 1.2
n-Pentan	3.7 ± 1.5	n-Heptan	5.5 ± 2.2
Isopentan	2.8 ± 1.1	n-Octan	5.8 ± 2.3
Cyclopentan	3.4 ± 1.4	Acetaldehyd	2.0 ± 0.8
n-Hexan	4.3 ± 1.7	Propionaldehyd	1.8 ± 0.7
2,2-Dimethylbutan	2.7 ± 1.1	Isopropanol	1.5 ± 0.6

Mit dem oben beschriebenen Verfahren wurden die NOCON-Faktoren einer Reihe von VOCs bestimmt. Die Messungen erfolgten sämtlich bei einer Temperatur von $T = 293$ K, einem Druck von $p = 50$ mbar sowie $[O_2] = 1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ und $[NO] = 5.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Die Konzentration des VOCs lag stets in der Nähe von $[VOC]_{\max}$, so daß deutlich über 90% der Cl-Atome mit dem VOC reagierte und Gleichung (15) zur Berechnung des NOCON-Faktors verwendet werden konnte. In Tabelle 3.7 sind die ermittelten Werte zusammengestellt. Entsprechend den Ausführungen in Kapitel II.2.2.3 wird für diese ein relativer Fehler von 40% angenommen.

Die Daten aus Tabelle 3.7 sind in graphischer Form in Abbildung 3.31 dargestellt. Aufgetragen ist der ermittelte NOCON-Faktor als Funktion der Kettenlänge des VOCs bzw. als Funktion der Anzahl der C-Atome im Molekül. Tabelle 3.7 und Abbildung 3.31 verdeutlichen, daß die NOCON-Faktoren der linearen VOCs ansteigen, während die der verzweigten und cyclischen in einem Bereich zwischen 2 und 3 liegen. Die NOCON-Faktoren der drei sauer

stoffhaltigen VOCs liegen um 2, wobei derjenige für Isopropanol mit 1.5 deutlich kleiner als alle anderen ist.

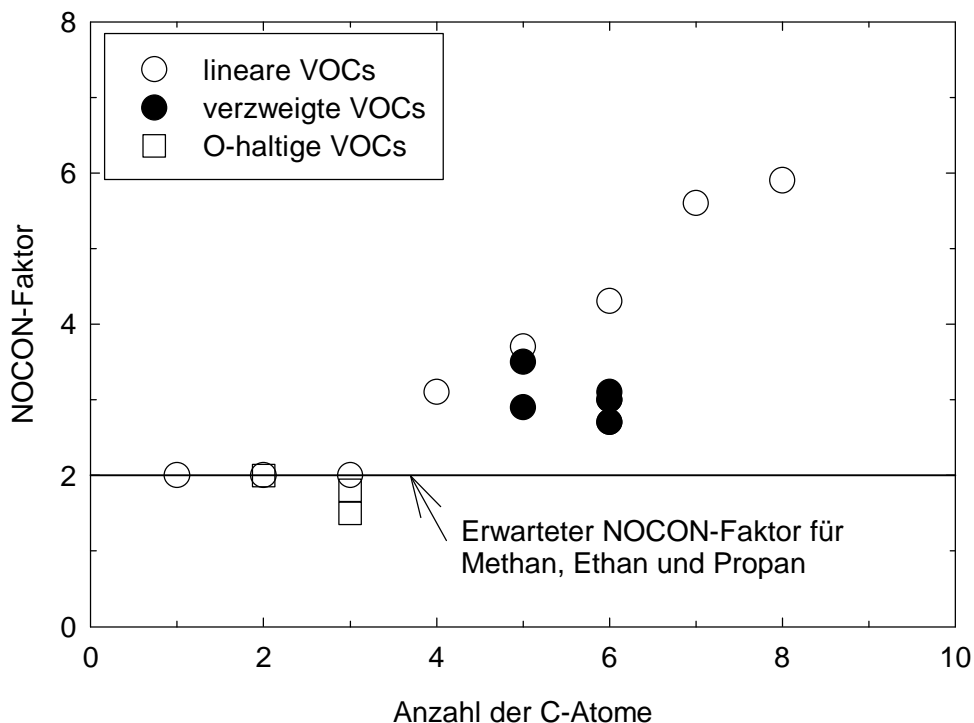


Abb. 3.31: Auftragung der NOCON-Faktoren als Funktion der Anzahl an Kohlenstoffatomen im Molekül. Die eingezeichnete Linie bei NOCON = 2 gibt die erwarteten Faktoren der ersten drei VOCs an.

6.3 Berechnung von NOCON-Faktoren

Sind alle Reaktionen innerhalb des Oxidationsschrittes, für den ein NOCON-Faktor gemessen wurde, bekannt, kann man auch versuchen, den NOCON-Faktor zu berechnen. Komplikationen können im Prinzip auf zwei Arten entstehen. Erstens muß berücksichtigt werden, daß beim Angriff der Startradikale, entweder OH oder Cl, auf den VOC die anfängliche H-Abstraktion an verschiedenen Positionen im Molekül erfolgen kann. Als Folge davon entstehen im Zuge der Oxidation verschiedene Alkoxy-Radikale, so daß eine Abschätzung der NOCON-Faktoren die relativen Anteile der gebildeten Alkoxy-Radikale berücksichtigen muß. Mit zunehmender Molekülgröße wird eine Abschätzung damit immer komplizierter und ungenauer. Als zweites müs-

sen die Reaktionen der gebildeten Alkoxy-Radikale berücksichtigt werden. Da diese sehr ausführlich in den Kapiteln 3 und 4 in diesem Abschnitt untersucht worden sind, ist es an dieser Stelle nicht mehr nötig, auf die einzelnen Alkoxy-Radikaleaktionen einzugehen.

Am einfachsten ist eine Abschätzung der NOCON-Faktoren für die VOCs, die sowohl nur eine Art von Alkoxy-Radikal bilden können als auch bei denen die Alkoxy-Radikale nur eine Reaktion, in aller Regel die mit Sauerstoff, zeigen können. Diese Bedingungen werden in besonderer Weise von den ersten drei Alkanen erfüllt, wobei bereits beim Propan zwei mögliche Alkoxy-Radikale entstehen. Da diese jedoch ausschließlich mit Sauerstoff reagieren können, unterscheidet sich Propan in dieser Hinsicht nicht von seinen kleineren Homologen. Wie dem Methanoxidationsmechanismus in Abbildung 3.30 entnommen werden kann, kommt es bei der Umsetzung von Methan bis zum ersten stabilen Zwischenprodukt, dem Formaldehyd, zu genau zwei NO/NO₂-Konversionen. Da unter den experimentellen Bedingungen der NOCON-Messungen die Bildung von Nitriten und Nitraten, d.h. die Additionsreaktionen von NO und NO₂, keine bedeutende Rolle spielen, sollte das Verhältnis aus erzeugtem NO_x und abgebautem Methan genau 2 betragen. Dies gilt ebenso für Ethan und Propan. Tatsächlich ist für diese VOCs ein NOCON-Faktor von 2.0 bzw. 1.9 gemessen worden (vgl. Tabelle 3.7).

Der niedrige NOCON-Faktor von Isopropanol (NOCON = 1.5) rührt demnach daher, daß das angreifende Cl-Atom bevorzugt das hydroxyliche H-Atom aus dem Alkohol abstrahiert. Da auf diese Weise das 2-Propoxy-Radikal bereits entsteht, entfällt eine der beiden möglichen NO/NO₂-Konversion und der NOCON-Faktor muß entsprechend 1 betragen. Der gemessene Wert von 1.5 weist darauf hin, daß die sehr reaktiven und damit wenig selektiven Cl-Atome in erheblichem Maße H-Atome auch aus den übrigen Positionen im Molekül abstrahieren, für die zwei NO/NO₂-Konversionen zu erwarten sind. Der tatsächliche NOCON-Faktor von Isopropanol muß daher zwischen 1 und 2 liegen.

Etwas komplizierter wird die Abschätzung des NOCON-Faktors, wenn weitere Alkoxy-Radikalreaktionen berücksichtigt werden müssen. Abbildung 3.32 veranschaulicht erneut den Mechanismus der 2-Pentyl-Radikaloxidation, wie er bereits im einleitenden Abschnitt der vorliegenden Arbeit erörtert worden ist. Farblich hervorgehoben sind die auftretenden NO/NO₂-Konversionen. Der Abbildung kann leicht entnommen werden, daß im Zuge des Sauerstoffreaktionskanals zwei Konversionen auftreten, während sowohl bei den Zerfallskanälen als auch infolge der Isomerisierung drei NO/NO₂-Konversionen erfolgen. Eine Bestätigung

dieser Analyse liefern die NOCON-Faktoren der verzweigten und cyclischen VOCs in Tabelle 3.7, die sämtlich zwischen 2 und 3 liegen, je nachdem, ob die Reaktion mit Sauerstoff oder Zerfall bzw. Isomerisierung die bevorzugten Alkoxy-Radikalreaktionen sind. Auch der für n-Pentan bestimmte NOCON-Faktor stimmt innerhalb seiner Fehlergrenzen gut mit dieser Abschätzung überein.

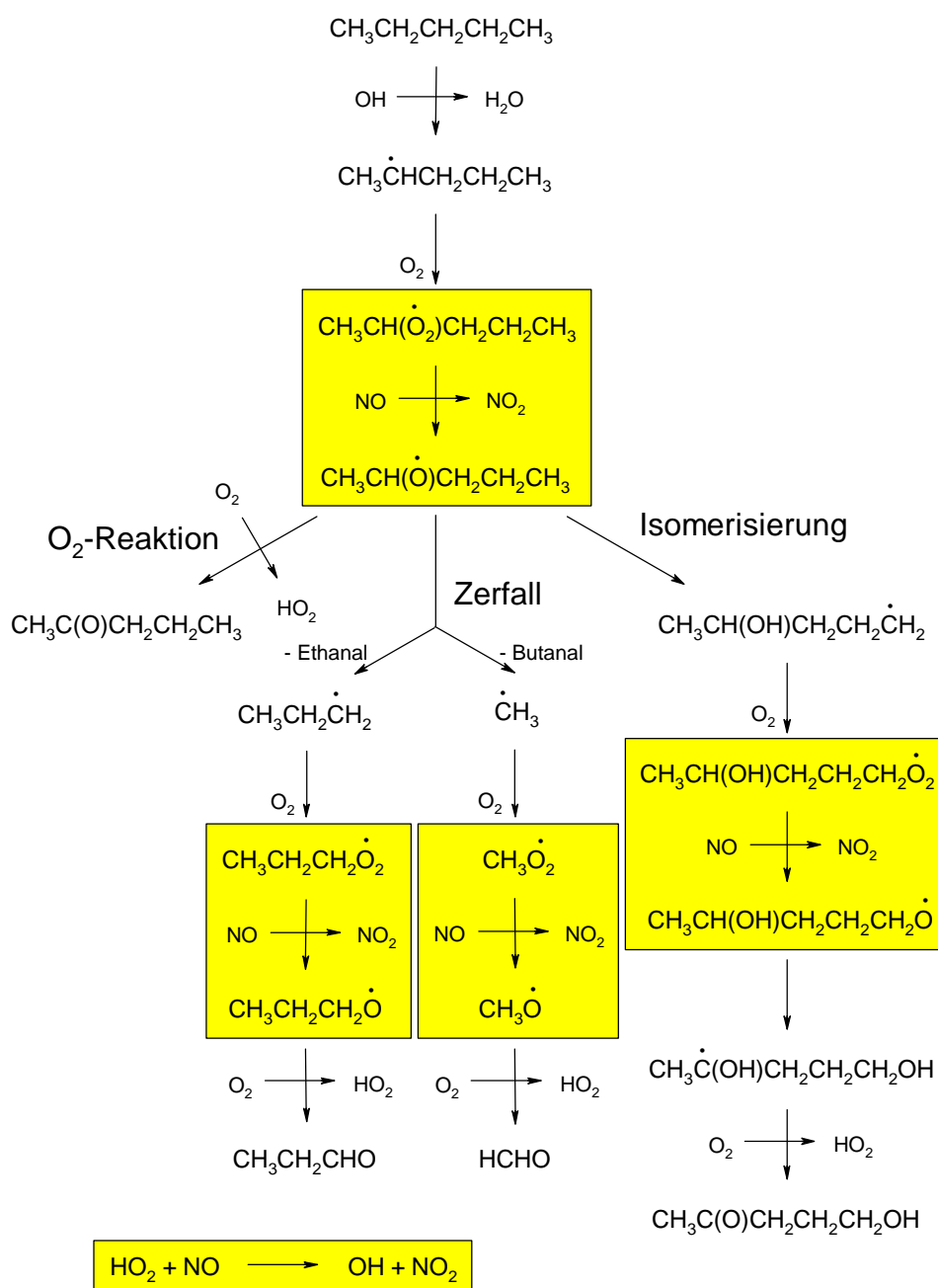


Abb. 3.32: Schematische Darstellung des Oxidationsmechanismus von 2-Pentyl-Radikalen. Die im Zuge der Oxidation auftretenden NO/NO₂-Konversionen, die Aufschluß über den zu erwartenden NOCON-Faktor geben, sind hervorgehoben.

IV Atmosphärisch-chemische Relevanz der Ergebnisse

Die Auswirkungen der im vorhergehenden Abschnitt III dargelegten Ergebnisse können im Prinzip auf drei verschiedene Arten diskutiert werden. Erstens müssen die bisher lediglich einzeln vorgestellten Geschwindigkeitskonstanten nun gemeinsam betrachtet und beurteilt werden. Daraus ergeben sich unmittelbare Erkenntnisse über die Geschwindigkeitskonstanten der verschiedenen Reaktionen primärer und sekundärer n-Alkoxy-Radikale. Diese Zusammenschau wird im nächsten Abschnitt erfolgen. Zweitens bedarf es einer Diskussion der direkten Auswirkungen der in dieser Arbeit bestimmten Geschwindigkeitskonstanten, d.h. es muß erörtert werden, welche Implikationen sich für den oxidativen Abbau von n-Butan und n-Pentan aus den Ergebnissen der Alkoxy-Radikaluntersuchungen ergeben. Zu diesem Zweck muß zunächst generell die atmosphärische Bedeutung von n-Butan und n-Pentan bzw. den n-Alkanen allgemein erwähnt werden. Erst vor diesem Hintergrund können Aussagen über die Auswirkungen der hier bestimmten Geschwindigkeitskonstanten für das atmosphärisch-chemische Verhalten dieser Verbindungsklasse gemacht werden. Schließlich können und müssen die Ergebnisse dieser Arbeit auch auf ihre indirekte Bedeutung hin untersucht werden. Gemeint sind damit die Auswirkungen, die sich aufgrund der hier bestimmten kinetischen Daten in weiterführenden Anwendungen ergeben. Dies gilt in besonderer Weise für die NOCON-Faktoren. Ein Beispiel für diese indirekte Nutzung der hier vorgestellten Informationen wird im dritten Abschnitt diskutiert.

Neben dem atmosphärisch-chemischen Nutzen, der, direkt oder indirekt, aus den kinetischen Ergebnissen dieser Arbeit gezogen werden kann, ist auch die Entwicklung und Validierung eines experimentellen Systems zur Erzeugung und Untersuchung individueller Radikale bzw. deren Reaktionen als ein weiteres wichtiges Ergebnis der vorliegenden Arbeit anzusehen.

1 Reaktivitätstrend der Sauerstoffreaktionen

Kombiniert man die bekannten Geschwindigkeitskonstanten der Sauerstoffreaktionen von Alkoxy-Radikalen, sowohl die im Rahmen der vorliegenden Arbeit bestimmten als auch die aus der Literatur bekannten, miteinander, läßt sich in Abhängigkeit der Struktur des Radikals ein Trend in der Reaktivität erkennen. Es zeigt sich, daß primäre Alkoxy-Radikale mit einer Geschwindigkeitskonstante von etwa $1 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ mit Sauerstoff reagieren, während die Geschwindigkeitskonstante für sekundäre Alkoxy-Radikale bei ca. $(6 - 7) \times 10^{15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ liegt. Dieser Unterschied ist zwar gering, jedoch signifikant. Die bisher akzeptierten Werte sind $9.5 \times 10^5 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ für primäre und $8 \times 10^{15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ für sekundäre Alkoxy-Radikale (ATKINSON, 1997b).

Dieser Reaktivitätstrend wird ebenfalls durch eine Untersuchung bestätigt, die die Gesamtoxidation der $\text{C}_3 - \text{C}_8$ n-Alkane zum Gegenstand hatte (ZELLNER, 1994). Im Gegensatz zu den hier vorgestellten Arbeiten wurde die Oxidationskette in diesen Experimenten jedoch durch die Photolyse von Chlor gestartet, so daß die Auswertung der Experimente durch die gleichzeitige Erzeugung aller Alkoxy-Radikale erschwert wurde. Die Studie traf demnach keine Unterscheidung zwischen einzelnen Alkoxy-Radikalsystemen, sondern erfaßte, gewichtet nach den relativen Anteilen, alle überhaupt erzeugbaren Radikalsysteme. Deshalb war es damals nicht möglich, radikalspezifische absolute Geschwindigkeitskonstanten zu erhalten. Die Geschwindigkeitskonstanten für die Gesamtoxidation, d.h. die gewichteten Geschwindigkeitskonstanten für alle erzeugbaren Alkoxy-Radikale, lagen in einem Bereich $(7.3 - 8.0) \times 10^5 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Obwohl diese Werte weder bei ca. $6.5 \times 10^{15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ noch bei $1 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ liegen, bestätigen sie die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit. Abbildung 4.1 verdeutlicht die relativen Anteile der verschiedenen primären und sekundären Alkyl- und damit Alkoxy-Radikale, die bei einem Angriff von Cl-Atomen und von OH-Radikalen auf n-Butan und n-Pentan entstehen. Deutlich ist zu erkennen, daß die primären Alkyl-Radikale in signifikant geringerem Maße gebildet werden, als die sekundären Radikale. Insgesamt muß sich, entsprechend dem gewichteten Mittel, eine Gesamt- O_2 -Geschwindigkeitskonstante ergeben, die stärker durch die sekundären denn durch die primären Alkoxy-Radikale geprägt ist.

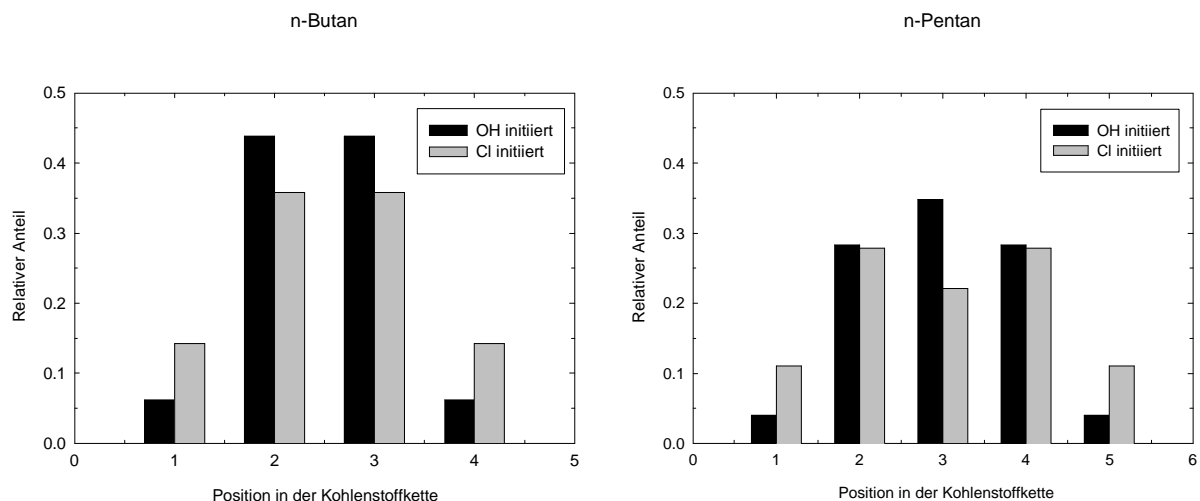


Abb. 4.1: Relative Anteile der verschiedenen primären und sekundären Alkoxy-Radikale, die nach einem Angriff von Cl-Atomen bzw. OH-Radikalen auf n-Butan und n-Pentan gebildet werden. Die Berechnung der relativen Geschwindigkeitskonstanten erfolgte mit Hilfe einer SAR (für OH-Initiierung KWOK und ATKINSON, 1995, und für Cl-Initiierung ASCHMANN und ATKINSON, 1995).

Setzt man die aus der gängigen SAR (KWOK und ATKINSON, 1995) folgenden relativen Anteile der primären und sekundären Alkoxy-Radikale nach erfolgtem OH-Angriff sowie $k_{O_2, \text{sek}} = 6.5 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ und $k_{O_2, \text{prim}} = 1 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, wie in dieser Arbeit bestimmt, für sekundäre und primäre Alkoxy-Radikale voraus, ergeben sich Gesamt-Q-Geschwindigkeitskonstanten für n-Butan und n-Pentan von $k_{O_2, \text{Butoxy}} = 6.9 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ und $k_{O_2, \text{Pentoxoy}} = 6.8 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Demgegenüber betragen die Werte, die sich aus den bisher gebräuchlichen Geschwindigkeitskonstanten für primäre und sekundäre Alkoxy-Radikale abschätzen lassen, $k_{O_2, \text{Butoxy}} = 8.2 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ und $k_{O_2, \text{Pentoxoy}} = 8.1 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Dies entspricht einem Unterschied von 15.3 bzw. 16.5%. Obwohl dies gering erscheinen mag, darf nicht außer acht gelassen werden, daß die Abweichung sich auch auf die Raten der Sauerstoffreaktionen auswirkt, so daß sich in Abhängigkeit der anderen Alkoxy-Radikalreaktionen Verschiebungen der Verzweungsverhältnisse sehr wohl ergeben können. Als Folge davon ändert sich nicht nur die Zusammensetzung der Oxidationsprodukte, also der entstehende Photosmog, sondern auch die Oxidationskapazität der Troposphäre mit Auswirkungen auf lokaler und regionaler Ebene. Die Ausführungen im folgenden Abschnitt werden auf diese Verschiebung von Verzweungsverhältnissen bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen und den damit verbundenen unterschiedlichen Reaktionsprodukten ausführlich eingehen.

2 Implikationen für den oxidativen Abbau von n-Alkanen

VOCs spielen für die Oxidationskapazität der Troposphäre eine wichtige Rolle. Daher ist es notwendig, genaue Kenntnis der verschiedenen VOC-Quellen sowie der zugehörigen Quellstärken zu haben. Eine Aufschlüsselung der VOC-Emissionen nach den Verursachern zeigt deutlich, daß VOCs biogenen Ursprungs, größtenteils Isopren und Monoterpene, mit ca. 710 Tg pro Jahr (GUENTHER et al., 1995) gegenüber den anthropogen emittierten VOCs mit ca. 105.3 Tg pro Jahr (HOUGH, 1991) deutlich überwiegen. Die globalen Emissionen von Ethan, Propan und Butan belaufen sich dabei auf 19, 16.3 und 15 Tg Gas pro Jahr. Hauptquelle für die Alkane, mit Ausnahme des Ethans, ist die Nutzung fossiler Brennstoffe mit einer jährlichen Emission von 6 Tg pro Jahr für Ethan, 6 Tg pro Jahr für Propan und 10 Tg pro Jahr für Butan. Dabei ist außerdem zu berücksichtigen, daß 95% aller anthropogener Emissionen infolge der Nutzung fossiler Energieträger auf der Nordhemisphäre erfolgen. Die sich aus diesen Emissionen ergebenden Volumenmischungsverhältnisse betragen in urbaner Umgebung etwa 1.1 ppbv für n-Butan und 0.8 ppbv für n-Pentan, während sie in ländlicher Umgebung mit 1 ppbv bzw. 0.2 ppbv niedriger liegen (EHHALT et al., 1998). Dies ist zu erwarten, da die Hauptquelle der leichten, geradkettigen VOCs Gewinnung, Lagerung, Transport und Nutzung von Benzin sind. Typischerweise finden sich 9.1 Gew-% n-Butan und 10 Gew-% n-Pentan im Gleichgewichtsdampf über handelsüblichem Kfz-Treibstoff (KIRCHSTETTER et al., 1999). Dies führt dazu, daß Kfz-Abgase zu etwa 10 Gew-% aus n-Alkanen bestehen.

Die Lebensdauer eines VOCs bezüglich der Reaktion mit OH-Radikalen läßt sich mit Gleichung (18) berechnen.

$$t = (k_{\text{OH}} \cdot [\text{OH}])^{-1} \quad \text{Glg (18)}$$

t	Lebensdauer
k_{OH}	OH-Geschwindigkeitskonstante = $2.35 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ für Butan (SCHIFFMAN et al., 1991) = $4.21 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ für Pentan (ABBATT et al., 1990)
$[\text{OH}]$	Global und saisonal gemittelte OH-Radikalkonzentration = $6 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ (EHHALT et al., 1998)

Aus Gleichung (18) folgt die Lebensdauer von n-Butan zu 9 Tagen, die von n-Pentan zu 5 Tagen. Diese Werte erlauben einen advektiven oder konvektiven Transport der Gase, so daß die n-Alkane allgemein von regionaler Bedeutung für die Zusammensetzung der Troposphäre sind. Darüberhinaus sind in den vergangenen Jahren überraschend hohe VOC-Konzentrationen in der Tropopauseregion (z.B. WENNBERG et al., 1998) gefunden worden. Man nimmt an, daß die Schadstoffe innerhalb von Stunden im Inneren von Cumulonimbus-Wolken in die Höhe transportiert werden können (sogenannte 'deep convective events', PRATHER und JACOB, 1997).

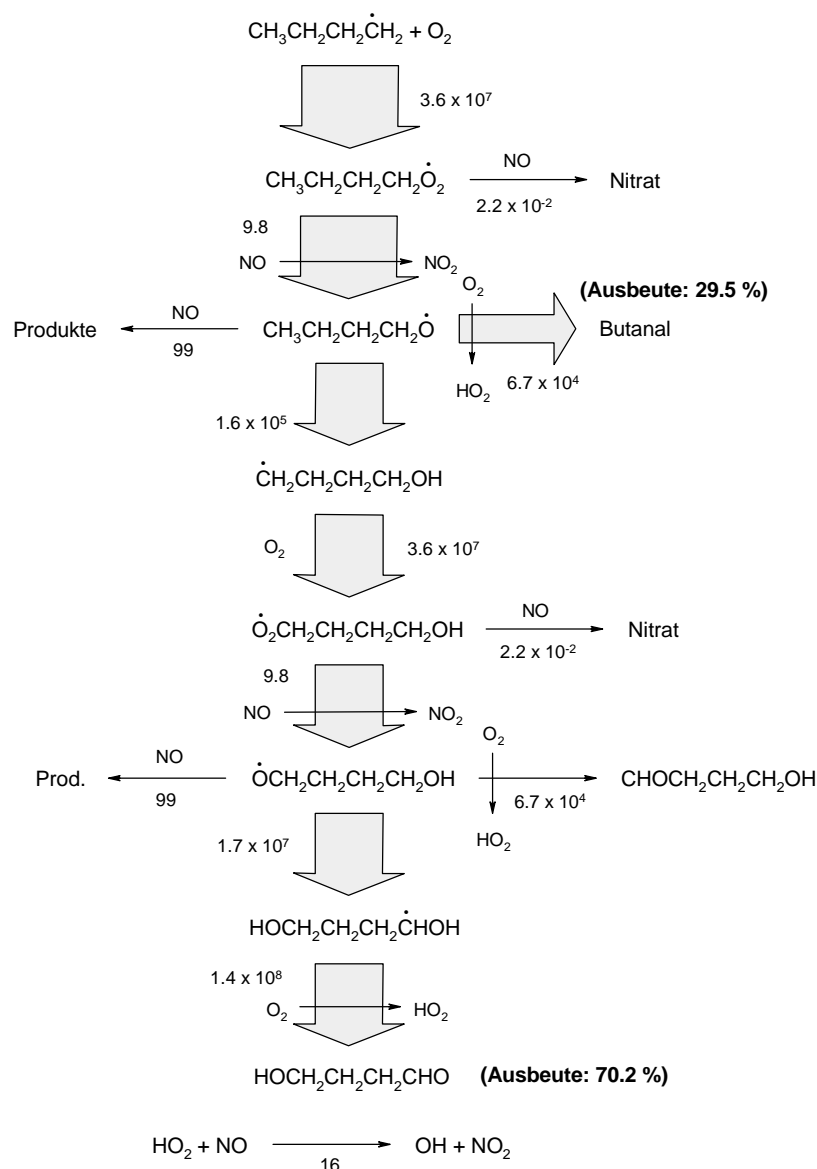


Abb. 4.2: Schematische Darstellung der 1-Butyl-Oxidation unter Bedingungen in Bodennähe: $p = 1000$ mbar, $p_{\text{O}_2} = 200$ mbar, $T = 293$ K, $[\text{NO}] = 200$ ppbv. Die Dicke der Reaktionspfeile symbolisiert die relativen Flüsse innerhalb des Mechanismus. Die Zahlenwerte geben die Reaktionsraten in $[\text{s}^{-1}]$ an.

Das Fazit der bisher aufgeführten VOC-Quellen ist, daß n-Alkane, und damit auch Butan und Pentan, auf globaler Ebene keine Bedeutung besitzen. Hier dominieren biogene VOCs. Auf regionaler und lokaler Ebene dagegen, insbesondere in Ballungsgebieten mit hohem Kfz-Aufkommen, bestimmen sie maßgeblich die Zusammensetzung der belasteten Troposphäre und damit auch ihre Oxidationskapazität. Es muß nun geklärt werden, ob sich die Reaktivität eines gegebenen VOCs in Abhängigkeit des Ortes seines Abbaus ändern kann. Aufgrund deutlich unterschiedlicher Druck- und Temperaturbedingungen in Bodennähe und in der oberen Troposphäre ist damit zu rechnen, daß sich die absoluten Raten der Alkoxy-Radikalreaktionen erheblich ändern. Dies hat zur Folge, daß ein einziger VOC verschiedene Oxidationsprodukte liefern kann.

In Abbildung 4.2 ist der Oxidationsmechanismus für 1-Butoxy-Radikale für Bedingungen in Bodennähe dargestellt. Zur Berechnung der Umsätze wurden die Geschwindigkeitskonstanten der vorliegenden Arbeit herangezogen. Die Isomerisierungskonstante von 1-Butoxy-Radikalen, die im Kapitel III.4.3.2 bei 50 mbar bestimmt worden war, wurde mit Hilfe der besten SAR für diese Reaktionsklasse bei 1000 mbar ermittelt (ATKINSON, 1997b):

$$k = 2.4 \times 10^{11} \cdot \exp(-4170 \text{ K}/T) \text{ s}^{-1} \quad \text{Glg (19)}$$

Dies war möglich, da eine gute Übereinstimmung zwischen der in dieser Arbeit direkt bestimmten Isomerisierungskonstante und der SAR gefunden worden war. Gleichung (19) gilt für Isomerisierungen im oder in der Nähe des Hochdruckgrenzbereichs. Aus ihr folgt $k_9 = 1.6 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ bei 293 K. Außerdem wurden die folgenden Werte angenommen: $p = 1000 \text{ mbar}$, $p_{O_2} = 200 \text{ mbar}$, $T = 293 \text{ K}$ und $[\text{NO}] = 200 \text{ ppbv}$, wie sie in der belasteten, urbanen Troposphäre durchaus gefunden werden (WARNECK, 1988). Allgemein muß, damit eine Oxidation so abläuft, wie sie in Abbildung 4.2 dargestellt ist, die NO-Konzentration hinreichend groß sein. Sinkt das Verhältnis $[\text{NO}]/[\text{O}_3]$ unter einen charakteristischen Wert, reagieren die auftretenden Peroxy-Radikale mit anderen Peroxy-Radikalen oder Ozon und nicht mit NO. Insbesondere können HO_2 -Radikale statt mit NO mit anderen Peroxy-Radikalen oder O_3 reagieren, wodurch es zu einer Erniedrigung der O_3 -Konzentration kommt. In NO_x -armer Umgebung führt die Oxidation von VOCs somit zur Verringerung der O_3 -Konzentration und nicht zur Bildung von Ozon. Es wird angenommen, daß der oxidative Abbau von VOCs immer dann zur Produktion

von Ozon führt, wenn die NO-Konzentration oberhalb einiger 10 ppbv liegt (PRATHER und JACOB, 1997). Diese NO-Konzentration wird jedoch über nahezu allen Landflächen der Nordhemisphäre erreicht bzw. überschritten.

Die Dicke der in Abbildung 4.2 eingezeichneten Reaktionspfeile entspricht den relativen Flüssen und die angeführten Zahlenwerte geben die entsprechenden Reaktionsraten wieder. Man kann deutlich erkennen, daß die Isomerisierung den größten Anteil an den Reaktionen der 1-Butoxy-Radikale hat. Im Gegensatz zu den Bedingungen der in Kapitel III.4 vorgestellten Experimente (vgl. Abbildung 3.14), spielt in der Troposphäre die Bildung von 1-Butylnitrit keine nennenswerte Rolle. Die Ausbeute des 4-Hydroxybutanals beträgt 70.2% bezogen auf die oben in den Mechanismus eintretenden 1-Butyl-Radikale. Die relative Ausbeute an Butanal, dem Produkt der Sauerstoffreaktion, liegt dagegen bei 29.5%. Ganz klar dominiert das Produkt der Isomerisierung unter bodennahen troposphärischen Bedingungen. Über die Reaktionen solcher 4-Hydroxycarbonylverbindungen ist sehr wenig bekannt. Man nimmt an, daß sie sowohl sehr schnell mit OH-Radikalen reagieren können als auch effektiv photolysiert werden.

Demgegenüber stellt Abbildung 4.3 denselben Mechanismus unter typischen Bedingungen in der oberen Troposphäre dar. Es wurden folgende Werte zugrunde gelegt: $p = 130$ mbar, $p_{O_2} = 26$ mbar, $T = 220$ K. Die entsprechenden druck- und temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstanten wurden DEMORE et al., 1997, oder ATKINSON et al., 1997, entnommen. Gleichung (19) diente erneut zur Berechnung der Isomerisierungskonstante von 1-Butoxy-Radikalen. Im Gegensatz zu Abbildung 4.2 ist unter den Bedingungen in Tropopausennähe jedoch die Reaktion mit Sauerstoff dominierend. Es kommt somit zu einer deutlichen Verschiebung der relativen Umsätze und damit der entstehenden Reaktionsprodukte. Bezogen auf die in den Mechanismus eintretenden 1-Butyl-Radikale beträgt die Ausbeute an Butanal 67.0%, die an 4-Hydroxybutanal dagegen nur 27.8%. Die Verschiebung des Verzweungsverhältnisses der 1-Butoxy-Radikalreaktionen geht auf eine höhere Aktivierungsenergie der Isomerisierung verglichen mit der der Sauerstoffreaktion zurück. Diese höhere Aktivierungsenergie führt dazu, daß die Isomerisierung mit abnehmender Temperatur schneller verlangsamt wird als die Sauerstoffreaktion. Letztere kann schließlich über die Isomerisierung dominieren, obwohl mit der Höhe die Sauerstoffkonzentration sinkt.

Das 1-Butoxy-Radikalsystem ist damit ein Beispiel für ein Reaktionssystem, bei dem die entstehenden Produkte vom Ort des oxidativen Abbaus abhängen. Prinzipiell ähnlich verhalten sich auch die anderen in dieser Arbeit untersuchten Radikalsysteme. In Tabelle 4.1 sind

die Raten der Alkoxy-Radikalreaktionen jeweils für Bedingungen in Bodennähe und der oberen Troposphäre aufgelistet. Man erkennt, daß auch für die Radikalsysteme, bei denen die Sauerstoffreaktion bereits in Bodennähe dominiert, der unimolekulare Reaktionsweg unter den Bedingungen der oberen Troposphäre weiter an Bedeutung verliert. Das Verhältnis der Reaktionsraten beim 2-Butoxy-Radikalsystem beträgt in Bodennähe 2.1 zu Gunsten der Sauerstoffreaktion. Es verschiebt sich in der oberen Troposphäre jedoch signifikant nach ca. 530. Dasselbe Verhalten findet sich auch für das 3-Pentoxy-Radikalsystem.

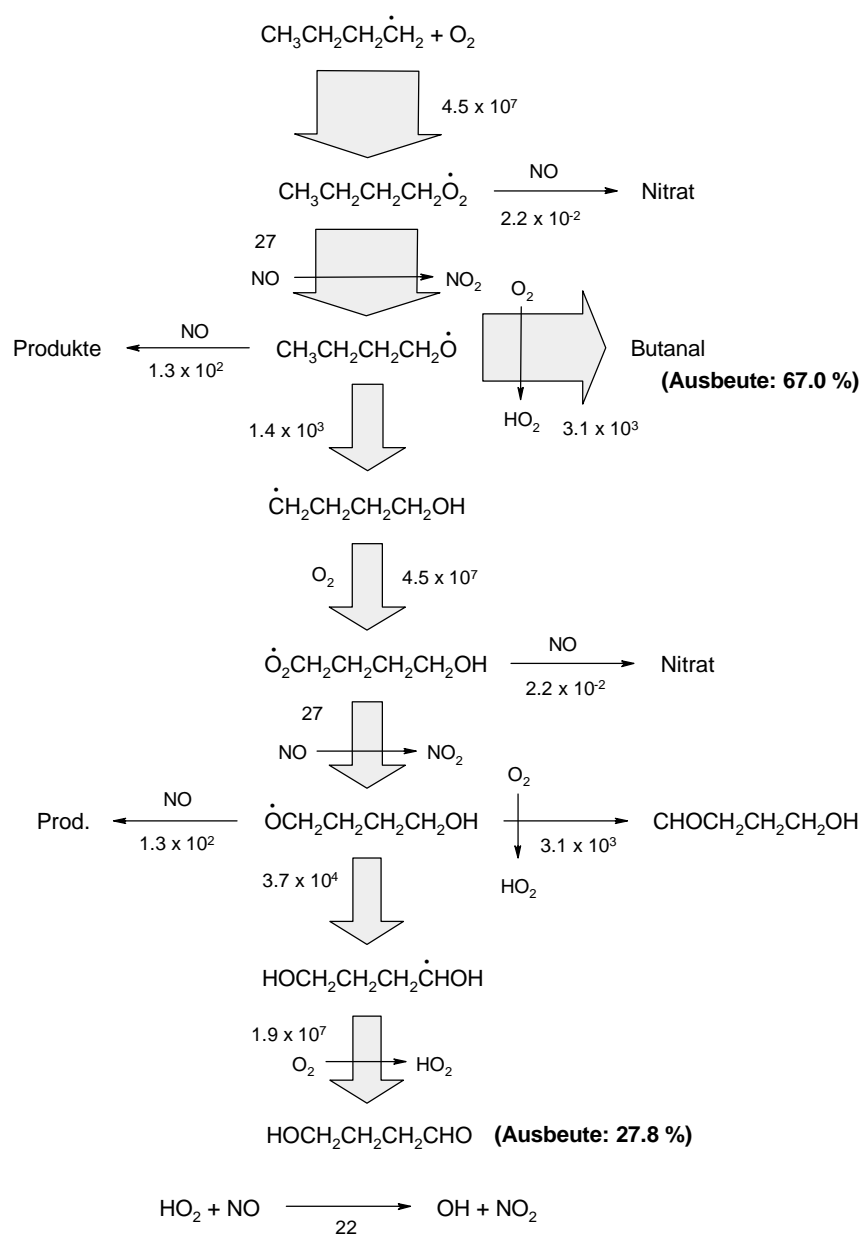


Abb. 4.3: Schematische Darstellung der 1-Butyl-Oxidation für Bedingungen der oberen Troposphäre: $p = 130$ mbar, $p_{\text{O}_2} = 26$ mbar, $T = 220$ K, $[\text{NO}] = 200$ ppbv. Die Dicke der Reaktionspfeile symbolisiert die relativen Flüsse innerhalb des Mechanismus. Die Zahlenwerte geben die Reaktionsraten in $[\text{s}^{-1}]$ an.

Tab. 4.1: Reaktionsraten in [s⁻¹] der in dieser Arbeit vorgestellten Alkoxy-Radikalreaktionen unter atmosphärischen Bedingungen in Bodennähe und solchen der oberen Troposphäre. Zur Berechnung wurden die Geschwindigkeitskonstanten aus dieser Arbeit bzw. die sich aus den SARs in ATKINSON, 1997b, ergebenden verwendet.

	Bodennähe			obere Troposphäre		
	O ₂ -Reaktion	Zerfall	Isomerisierung	O ₂ -Reaktion	Zerfall	Isomerisierung
1-Butoxy	6.7 x 10 ⁴ (29.5%)	-	1.6 x 10 ⁵ (70.5%)	3.1 x 10 ³ (68.9%)	-	1.4 x 10 ³ (31.1%)
2-Butoxy	3.1 x 10 ⁴ (67.4%)	1.5 x 10 ⁴ (32.6%)	-	3.7 x 10 ³ (99.8%)	7 (0.2%)	-
1-Pentoxy	6.7 x 10 ⁴ (0.4%)	-	1.7 x 10 ⁷ (99.6%)	3.1 x 10 ³ (7.7%)	-	3.7 x 10 ⁴ (92.3%)
2-Pentoxy	3.3 x 10 ⁴ (17.1%)	-	1.6 x 10 ⁵ (82.9%)	3.7 x 10 ³ (72.6%)	-	1.4 x 10 ³ (27.4%)
3-Pentoxy	3.5 x 10 ⁴ (63.6%)	2.0 x 10 ⁴ (36.4%)	-	3.1 x 10 ³ (99.8%)	7.5 (0.2%)	-

Demgegenüber bleibt beim 1-Pentoxy-System die Isomerisierung immer die bedeutendere Reaktion. Dies ist Ausdruck der Tatsache, daß diese ein H-Atom aus einer Methylen-Gruppe abstrahiert. In Kapitel III.4.3.2 konnte gezeigt werden, daß solche Isomerisierungen um einen Faktor ca. 10 schneller verlaufen als ihre Analoga, die das H-Atom aus einer Methyl-Gruppe abstrahieren. Als Folge der erheblich beschleunigten Isomerisierung kann die Sauerstoffreaktion auch bei den tiefen Temperaturen der oberen Troposphäre die Isomerisierung nicht verdrängen.

Zusammenfassend muß somit die Bedeutung des Ortes, an dem die Oxidation von VOCs erfolgt, betont werden. Aufgrund erheblich unterschiedlicher Reaktionsbedingungen kommt es zur Verschiebung von Verzweigungsverhältnissen der Alkoxy-Radikalreaktionen. Diese Verschiebung führt zu unterschiedlichen Reaktionsprodukten, die die Oxidationskapazität der Troposphäre auf verschiedene Weise beeinflussen können.

3 Auswirkungen auf zukünftige Modellrechnungen

Neben der direkten Berechnung von Reaktionsraten können die in dieser Arbeit vorgestellten kinetischen Daten zu individuellen Alkoxy-Radikalreaktionen auch dazu verwendet werden, quantenchemische Methoden und kinetische Theorien, wie z.B. die RRKM-Behandlung unimolekularer Reaktionen, zu validieren. Bevor solche theoretischen Ansätze auf Radikal- bzw. Reaktionssysteme angewendet werden können, für die keine experimentellen Untersuchungen zur Verfügung stehen, müssen sie auf ihre Gültigkeit hin überprüft werden. Im Zuge der Vorstellung der Ergebnisse in Abschnitt III ist bereits mehrfach auf eine solche kombinierte *ab initio*/RRKM-Untersuchung der unimolekularen Reaktionen von Alkoxy-Radikalen hingewiesen worden. Aufgrund der durchweg guten Übereinstimmung zwischen den experimentell ermittelten und den theoretisch berechneten Geschwindigkeitskonstanten, kann die kombinierte *ab initio*/RRKM-Methode nun als hinlänglich genau angesehen werden. Auch die Übereinstimmung zwischen den angeführten SARs und den Ergebnissen dieser Arbeit ist durchweg zufriedenstellend, so daß auch diese SARs zur verlässlichen Abschätzung bisher unbekannter Alkoxy-Radikalreaktionen herangezogen werden können. Außer einem besseren Verständnis einzelner Elementarreaktionen, dienen die hier vorgestellten Geschwindigkeitskonstanten auch dazu, die Datenbasis für Alkoxy-Radikalreaktionen zu vergrößern. So stehen nun absolut bestimmte Geschwindigkeitskonstanten für die jeweils dominierenden Reaktionswege aller primärer und sekundärer n-Alkoxy-Radikale von C₁ bis C₅ zur Verfügung. Es ist bereits darauf hingewiesen worden, daß nur eine möglichst große Datenbasis die Erarbeitung verlässlicher SARs ermöglicht.

Die Bedeutung solcher SARs und damit der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit geht jedoch über die Analyse individueller Elementarreaktionen hinaus. SARs werden dringend für die Modellierung atmosphärisch-chemischer Prozesse benötigt. Das im einleitenden Abschnitt erwähnte bundesdeutsche „Ozongesetz“ macht beispielsweise eine Prognose der zu erwartenden Ozonkonzentrationen über mindestens einen Tag im voraus nötig. Derartige Prognosen, erweitert um eine Vielzahl anderer chemisch reaktiver Verbindungen, sind jedoch nur mit Hilfe komplexer numerischer Modelle möglich, die neben den dynamischen Vorgängen der Atmosphäre auch die chemischen Umsetzungen korrekt beschreiben können. Hier gelangt man jedoch schnell an die Grenzen momentaner Modellierungen. Aufgrund der enormen Komplexität der Oxidationsmechanismen höherer VOCs ist es keinesfalls möglich, jeden Oxidationsmecha-

nismus vollständig in den Modellen zu berücksichtigen. Bisherige Chemiemodule, wie z.B. RADM2 (GAO et al., 1995), RACM (STOCKWELL et al., 1997) und der MCM (DERWENT et al., 1998), fassen homologe VOCs daher zumeist in VOC-Familien zusammen. Damit ist zwangsläufig ein nicht unerheblicher Fehler verbunden. Die Ausführungen in Abschnitt III dieser Arbeit konnten zeigen, daß strukturbedingte Unterschiede in der Reaktivität von Reaktionsintermediaten selbst in der Oxidation eines einzigen VOCs auftreten. So ist es keineswegs gleichgültig, ob 1- oder 3-Pentoxy-Radikale reagieren, die resultierenden Oxidationsprodukte sind grundlegend verschieden. Ein solcher Reaktivitätsunterschied existiert erst recht zwischen verschiedenen VOCs. Es ist daher nicht statthaft, bzw. eben mit erheblichen Fehlern verbunden, wenn man Butan und Pentan als organische C₃- bis C₈-Verbindungen in einer Familie zusammenfaßt.

Eine besondere Bedeutung kommt somit den in dieser Arbeit erstmals vorgestellten NOCON-Faktoren zu. Diese sind einerseits leicht zu messen, beschreiben die Oxidation eines gegebenen VOCs andererseits aber vollständig, wobei keine komplizierten chemischen Umsetzungen berücksichtigt werden müssen. Vielmehr wird die zeitliche Entwicklung der NO-Konzentration vollständig durch Gleichung (14) beschrieben. Dies stellt eine entscheidende Vereinfachung der mathematischen Beschreibung von VOC-Oxidationsmechanismen dar.

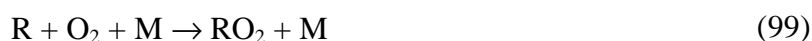
V Zusammenfassung

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimente und Messungen beziehen sich alle auf das atmosphärisch-chemische Verhalten der n-Alkane, die in der belasteten, urbanen Troposphäre von besonderem Interesse sind. Als zu untersuchende Verbindungen wurden dabei n-Butan und n-Pentan gewählt, da diese Verbindungen einerseits strukturell verhältnismäßig einfach sind, andererseits jedoch bisher wenig untersucht wurden. Hinzu kommt, daß sie die ersten homologen Vertreter der n-Alkane sind, die alle typischen Reaktionen dieser VOC-Klasse zeigen können. Zusätzlich zu den Untersuchungen individueller Alkoxy-Radikalreaktionen wurde mit den hier erstmals vorgestellten NOCON-Faktoren ein Konzept entwickelt, mit dem vollständige Teilschritte innerhalb eines Oxidationsmechanismus mit nur einem Parameter beschrieben werden können.

Die verwendeten experimentellen Methoden bestanden hauptsächlich aus laserspektroskopischen Verfahren zum gleichzeitigen und zeitabhängigen Nachweis im Rahmen einer VOC-Oxidation auftretender Reaktionsprodukte (NO_2) bzw. -intermediate (OH-Radikale). Die Experimente wurden durch die gepulste Laserphotolyse von Radikalvorläufern gestartet. Als Radikalvorläufer fanden primäre und sekundäre Brombutane und -pentane (Alkoxy-Radikaluntersuchungen), Chlor (NOCON-Messungen) sowie HNO_3 (OH-Geschwindigkeitskonstanten) Verwendung. Die Aufnahme von UV-Absorptionsspektren erfolgte demgegenüber mit Hilfe eines Gitterspektrometers und einer ICCD-Kamera als Detektor.

Schwerpunkt der Arbeit war die Untersuchung individueller Reaktionen der im Zuge des oxidativen Abbaus von VOCs intermediär gebildeter Alkoxy-Radikale. Von diesen ist bekannt, daß sie bis zu drei miteinander in Konkurrenz stehende Reaktionswege aufweisen können: (i) Reaktion mit Sauerstoff, (ii) unimolekularer Zerfall und (iii) Isomerisierung unter 1,5-H-Verschiebung. Die Anzahl der Reaktionen sowie die Verzweigungsverhältnisse sind sowohl von der genauen Struktur der Radikale als auch von äußeren, experimentellen Einflüssen (Druck, Temperatur, Anwesenheit anderer Reaktionspartner) abhängig. Damit stellen Alkoxy-Radikale den zentralen Verzweigungspunkt innerhalb der VOC-Oxidation dar. Obwohl die

troposphärische Oxidation verschiedenster VOCs bereits seit geraumer Zeit untersucht worden ist, ist über das Reaktionsverhalten der Alkoxy-Radikale erstaunlich wenig bekannt. Einer der Gründe hierfür ist in der sehr schwierigen Erzeugung der Radikale zu suchen. Es galt daher, im Zuge dieser Arbeit zunächst eine Methode zur selektiven Darstellung individueller Alkoxy-Radikale im Rahmen eines Oxidationsmechanismus zu erarbeiten. Die Wahl fiel auf die Photolyse geeignet erscheinender Radikalvorläufersubstanzen in Gegenwart von Sauerstoff und NO. Hier wurde zunächst auf entsprechende Iodalkane zurückgegriffen, wobei sich sehr schnell herausstellte, daß erhebliche Störungen des Oxidationsmechanismus durch unerwünschte Photolyseprodukte, in erster Linie Iodwasserstoff und ein korrespondierendes Alken, auftraten. Um diese Verfälschung der Oxidationskette zu vermeiden, wurden die Iodalkane schließlich durch ihre Bromanaloga ersetzt, bei denen davon ausgegangen werden konnte, daß der unerwünschte Photolysekanal in geringerem Maße auftritt. Durch die Wahl geeigneter Konzentrationsbedingungen konnte der Einfluß photolytisch gebildeten Bromwasserstoffs und des entsprechenden Alkens gänzlich unterdrückt werden. Die selektive Darstellung von Alkoxy-Radikalen (RO) geschah demnach durch die folgende Reaktionssequenz:



Um zu klären, ob 1- und 2-Brombutan bzw. 1-, 2- und 3-Brompentan tatsächlich geeignete Radikalvorläufer darstellen, mußten zunächst in vorbereitenden Experimenten die UV-Absorptionsspektren dieser Verbindungen gemessen werden. Die Gasphasenspektren der untersuchten Brombutane und -pentane sind bisher in der Literatur nicht beschrieben, so daß ein direkter Vergleich der hier bestimmten wellenlängenabhängigen Absorptionsquerschnitte mit Literaturspektren nicht möglich war. Die Brombutanspektren konnten jedoch mit denen entsprechender Iodbutane verglichen werden, wobei die zu erwartende Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen hin beobachtet wurde. Alle Bromalkanspektren zeigen den langwelligen Ausläufer einer einzelnen, unstrukturierten Bande, die dem $n \rightarrow \sigma^*$ -Übergang eines nichtbindenden Elektrons am Bromatom zugeordnet werden konnte. Die Spektren spiegeln außerdem den Einfluß von Alkyl-Substituenten am Chromophor wieder. So ist die beobachtete Bande bei den

sekundären Bromalkanen 2-Brombutan, 2- und 3-Brompentan, verglichen mit ihren primären Gegenstücken, aufgrund des bathochromen Effektes zusätzlicher Methyl- bzw. Ethyl-Gruppen zu größeren Wellenlängen verschoben. Da sich der bathochrome Effekt von Methyl- und Ethyl-Gruppen nicht merklich unterscheidet, sind die Spektren von 2- und 3-Brompentan nahezu identisch. Weitere Ausführungen zu den erhaltenen Absorptionsspektren wurden in Kapitel III.5.1 gegeben.

Für die photolytische Erzeugung der interessierenden Alkoxy-Radikale war der Absorptionsquerschnitt der Bromalkane bei einer Wellenlänge von 248 nm von Interesse. Nur dieser Absorptionsquerschnitt kann darüber Aufschluß geben, ob die Bromalkane geeignete Photolysevorläufer darstellen. Die erhaltenen Werte für die verschiedenen Bromalkane sind daher in Tabelle 5.1 zusammengestellt.

Tab. 5.1: Absolute Absorptionsquerschnitte der Brombutane und -pentane bei 248 nm.

Bromalkan	$S_{248 \text{ nm}} [10^{-20} \text{ cm}^2]$
1-Brombutan	0.79 ± 0.08
2-Brombutan	1.2 ± 0.1
1-Brompentan	0.12 ± 0.01
2-Brompentan	1.2 ± 0.1
3-Brompentan	1.2 ± 0.1

Man erkennt, daß die Absorptionsquerschnitte bei 248 nm alle in einem Bereich von einigen 10^{-19} cm^2 liegen. Damit sind sie zwar gering, jedoch ausreichend groß, um mittels eines Eximer-Lasers, der als Photolyselichtquelle verwendet wurde, photolysiert zu werden.

Für die eigentlichen Untersuchungen der sich aus n-Butan und n-Pentan ergebenden primären und sekundären Radikalsysteme wurde die Methode der numerischen Simulation mit vollständigen chemischen Mechanismen verwendet. Diese Methode, bei der die zeitliche Entwicklung eines oder mehrerer Reaktionsintermediate bzw. -produkte mit Hilfe einer numerischen Simulation reproduziert wird, bietet den entscheidenden Vorteil, daß Aussagen über individuelle Radikalreaktionen auch dann gemacht werden können, wenn diese Teil eines komplexen Oxidationsmechanismus sind. Der Fortgang der Oxidationen wurde im Rahmen der

vorliegenden Arbeit durch die gleichzeitige und zeitaufgelöste Messung der Konzentrationen von NO_2 und OH-Radikalen beobachtet. Die Gestalt der direkt gemessenen Konzentrations-Zeit-Profile wird dabei von den geschwindigkeitsbestimmenden Schritten der NO_2 - und OH-Produktion geprägt.

Bevor die Methode der numerischen Simulation zur Bestimmung einzelner Geschwindigkeitskonstanten von Alkoxy-Radikalreaktionen eingesetzt werden konnte, wurde sie anhand eines gut charakterisierten und in der Literatur ausführlich beschriebenen Reaktionssystems überprüft. Bei diesem Reaktionssystem handelte es sich um das der Methanoxidation. Um letzte Gewißheit bezüglich der selektiven photolytischen Darstellung von Alkoxy-Radikalen aus Bromalkanen zu erlangen, wurde in den Validierungsexperimenten daher Brommethan photolysiert. Da die Geschwindigkeitskonstanten aller im Rahmen dieser Oxidation ablaufender Reaktionen mit guter Genauigkeit bekannt sind, sollte die Methode in der Lage sein, die gemessenen Konzentrations-Profile für NO_2 und OH-Radikale zu reproduzieren. Abbildung 3.2 veranschaulicht, daß dies tatsächlich gelungen ist (vgl. Kapitel III.2).

Zusammenfassend kann damit gesagt werden, daß die Analyse der gemessenen NO_2 - und OH-Profile die Erarbeitung absoluter Geschwindigkeitskonstanten der die Profile prägenden geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionen erlaubt. Zur Bestimmung bisher unbekannter bzw. nur wenig untersuchter Geschwindigkeitskonstanten wird dabei so verfahren, daß die Geschwindigkeitskonstanten solange um einen erwarteten Wert variiert werden, bis die simulierten Profile optimal an die experimentell gemessenen angepaßt sind. Eine solche optimale Anpassung ist häufig mit nur einem einzigen, exakt definierten Mechanismus möglich, so daß unbekannte Geschwindigkeitskonstanten ermittelt werden können. An die Verwendung eines solchen Verfahrens sind jedoch, wie in Kapitel III.2 ausführlich dargelegt, zwei wesentliche Bedingungen geknüpft. Erstens muß der überwiegende Teil des Simulationsmechanismus bekannt sein und zweitens müssen die zu untersuchenden Reaktionen zu den geschwindigkeitsbestimmenden Schritten der NO_2 - und OH-Produktion bzw. des OH-Abbaus zählen. Während die erste Bedingung für die Verbindungsklasse der n-Alkane erfüllt ist, kann die zweite Bedingung nur durch ausführliche Sensitivitätstests, die für jedes zu untersuchende Radikalsystem individuell durchzuführen sind, geklärt werden. Daher ging der Untersuchung einer Alkoxy-Radikalreaktion in dieser Arbeit eine umfangreiche Sensitivitätsanalyse voraus (Kapitel III.3.1 und III.4.1). Erst im Anschluß daran konnte die Bestimmung absoluter Geschwindigkeitskonstanten erfolgen.

In Abhängigkeit der Struktur eines jeden Radikals wurden unterschiedliche Reaktionen untersucht. Tabelle 5.2 verdeutlicht diese Reaktionen sowie die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten und ihre relativen Anteile an der Gesamtreaktion des Alkoxy-Radikals.

Tab. 5.2: Untersuchte Reaktionen in Abhängigkeit vom Radikalsystem und bestimmte Geschwindigkeitskonstanten bei $p = 50$ mbar und $T = 293$ K.

Radikalsystem	Reaktion	k [$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$] oder [s^{-1}]
1-Butoxy	O ₂ -Reaktion	$(1.4 \pm 0.7) \times 10^{-14}$
	Isomerisierung	$(3.5 \pm 2) \times 10^4$
2-Butoxy	O ₂ -Reaktion	$(6.5 \pm 2) \times 10^{-15}$
	Zerfall	$(3.5 \pm 2) \times 10^3$
1-Pentoxy	O ₂ -Reaktion	$\leq 1.0 \times 10^{-13}$
	Isomerisierung	$\geq 5.0 \times 10^5$
2-Pentoxy	O ₂ -Reaktion	$\leq 6.5 \times 10^{-14}$
	Isomerisierung	$(1.8 \pm 1) \times 10^5$
3-Pentoxy	O ₂ -Reaktion	$(7.2 \pm 4) \times 10^{-15}$
	Zerfall	$(5.0 \pm 3) \times 10^3$

Für die Reaktionen von 1-Pentoxy- und, teilweise, 2-Pentoxy-Radikalen war die Bestimmung absoluter Geschwindigkeitskonstanten nicht möglich, da infolge der außerordentlich schnell verlaufenden Isomerisierungsreaktionen keine Sensitivität der Profile bezüglich der zu untersuchenden Reaktionen vorhanden war. In allen übrigen Fällen konnten jedoch absolute Werte erhalten werden. Die in Tabelle 5.2 aufgelisteten Geschwindigkeitskonstanten sind alle bisher nicht absolut bestimmt worden, einige sogar nicht einmal mit der Relativmethode. In den Kapiteln III.3 und III.4 sind, soweit möglich, die in dieser Arbeit ermittelten kinetischen Daten mit Ergebnissen aus Literaturstudien verglichen worden. Dabei zeigten sich generell gute Übereinstimmungen der mittels verschiedener Verfahren gewonnenen Werte. Die Auswirkungen der in der vorliegenden Arbeit gemessenen Geschwindigkeitskonstanten individueller k -

oxy-Radikalreaktionen auf Oxidationsmechanismen geradkettiger Alkane sowie weiterführende Anwendungen der kinetischen Daten aus dieser Arbeit sind in Kapitel IV diskutiert worden. Von besonderer Bedeutung zeigte sich dabei die Verschiebung der Verzweungsverhältnisse der untersuchten Alkoxy-Radikalreaktionen in Abhängigkeit von den äußeren Bedingungen. So liefert der oxidative Abbau von 1-Butyl-Radikalen in Bodennähe bevorzugt das Produkt der Isomerisierung (4-Hydroxybutanal), während in der oberen Troposphäre die Sauerstoffreaktion über die Isomerisierung dominiert. Ein ähnliches Verhalten konnte für alle hier untersuchten Alkoxy-Radikalsysteme beobachtet werden.

Zusätzlich zu den bisher aufgeführten Untersuchungen sowie vorbereitenden Experimenten sind die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen der bereits erwähnten Brombutane und -pentane mit OH-Radikalen unter Bedingungen pseudo-erster Ordnung und bei $T = 293$ K direkt gemessen worden. Lediglich für die primären der untersuchten Bromalkane sind entsprechende Studien aus der Literatur verfügbar. Die in dieser Arbeit bestimmten Geschwindigkeitskonstanten stimmen innerhalb ihrer Fehlergrenzen mit den Literaturdaten überein, sind jedoch signifikant kleiner als die Werte aus der Literatur. Da die älteren Studien lediglich die Relativmethode zur Messung der Geschwindigkeitskonstanten verwendet haben, ist eine Abweichung zu den hier vorgestellten absolut bestimmten Konstanten nicht unerwartet. Werden zur Berechnung der Literaturkonstanten aktuellere Referenzgeschwindigkeitskonstanten verwendet, kann jedoch eine sehr gute Übereinstimmung erreicht werden. Eine Diskussion findet sich in Kapitel III.5.2. Die in dieser Arbeit erhaltenen OH-Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 5.3 zusammengestellt.

Tab. 5.3: Im Rahmen der vorliegenden Arbeit absolut gemessene OH-Geschwindigkeitskonstanten. $T = 293$ K.

Bromalkan	$k_{\text{OH}} [10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}]$
1-Brombutan	1.9 ± 0.4
2-Brombutan	1.6 ± 0.3
1-Brompentan	2.8 ± 0.6
2-Brompentan	2.5 ± 0.5
3-Brompentan	2.5 ± 0.5

Abgeschlossen wurden die experimentellen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit durch die Bestimmung der NOCON-Faktoren einer Reihe linearer, verzweigter, cyclischer und sauerstoffhaltiger VOCs. Bei dem NOCON-Faktor eines gegebenen VOCs handelt es sich um das Verhältnis aus gebildeter NO₂-Menge zu abgebauter VOC-Menge:

$$\text{NOCON} = \Delta[\text{NO}_2]/\Delta[\text{VOC}] \quad \text{Glg (13)}$$

Tab. 5.4: In Kapitel III.6 erstmals experimentell gemessene NOCON-Faktoren. $p = 50 \text{ mbar}$, $T = 293 \text{ K}$, $[\text{O}_2] = 1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $[\text{NO}] = 5.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $[\text{VOC}] \approx [\text{VOC}]_{\text{max}}$ aus Tabelle A.7.

VOC	NOCON	VOC	NOCON
Methan	2.0 ± 0.8	2,3-Dimethylbutan	2.8 ± 1.1
Ethan	1.9 ± 0.8	2-Methylpentan	3.0 ± 1.2
Propan	1.9 ± 0.8	3-Methylpentan	3.0 ± 1.2
n-Butan	3.1 ± 1.2	Cyclohexan	2.9 ± 1.2
n-Pentan	3.7 ± 1.5	n-Heptan	5.5 ± 2.2
Isopentan	2.8 ± 1.1	n-Octan	5.8 ± 2.3
Cyclopentan	3.4 ± 1.4	Acetaldehyd	2.0 ± 0.8
n-Hexan	4.3 ± 1.7	Propionaldehyd	1.8 ± 0.7
2,2-Dimethylbutan	2.7 ± 1.1	Isopropanol	1.5 ± 0.6

Zur Bestimmung von NOCON-Faktoren müssen die Konzentrationen von NO₂ und des VOCs genau bekannt sein. Da die verwendete Apparatur einen direkten und sehr empfindlichen NO₂-Nachweis erlaubt, jedoch keine Aussagen über die abgebaute Menge des VOCs machen kann, mußte zunächst ein Verfahren erarbeitet werden, mit dessen Hilfe $\Delta[\text{VOC}]$ bestimmt werden konnte. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit erfolgte die Initiierung der Oxidationskette bei den NOCON-Messungen durch die Photolyse von Chlor. Aufgrund der in den Reaktor eingekoppelten Photolysepulsenergie konnte die Konzentration der anfänglich erzeugten Cl-Atome berechnet werden. Soll die Menge an gebildeten Cl-Atomen gleich $\Delta[\text{VOC}]$

sein, müssen die im Zuge der Oxidation entstehenden OH-Radikale quantitativ mit NO abfangen werden. Die in Kapitel III.6 vorgestellten NOCON-Messungen erfolgten stets unter Konzentrationen, die eben diese Bedingung sicherstellen konnten. Mit diesem Verfahren konnten erstmals NOCON-Faktoren experimentell bestimmt werden. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 5.4 aufgeführt.

Ein Vergleich der in Tabelle 5.4 enthaltenen NOCON-Faktoren mit abgeschätzten Werten konnte zeigen, daß die hier vorgestellten NOCON-Faktoren im Rahmen dessen liegen, was man für einfache VOCs erwarten kann. Obwohl keine vergleichbaren Literaturwerte zur Verfügung stehen, konnte somit die Verlässlichkeit der NOCON-Faktoren und des gesamten Verfahrens demonstriert werden.

VI Anhänge**Anhang A: Verwendete Simulationsmechanismen****A.1 Mechanismus für Brommethan**

Tab. A.1: Reaktionsmechanismus zur Simulation der Brommethanoxidation. Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung in $[s^{-1}]$, solche zweiter Ordnung in $[cm^3 s^{-1}]$ bis auf k_{21} aus DEMORE et al., 1997, entnommen. k_{21} aus dieser Arbeit. $p = 50$ mbar, $T = 293$ K.

Nr.	Reaktion	k
9	$CH_3Br + hv \rightarrow CH_3 + Br$	
10	$CH_3 + O_2 \rightarrow CH_3O_2$	3.0×10^{-12}
11	$CH_3O_2 + NO \rightarrow CH_3O + NO_2$	1×10^{-11}
12	$CH_3O_2 + NO_2 \rightarrow CH_3O_2NO_2$	1.0×10^{-12}
13	$CH_3O + O_2 \rightarrow HCHO + HO_2$	1.9×10^{-15}
14	$CH_3O + NO \rightarrow$ Produkte	1.2×10^{-11}
15	$CH_3O + NO_2 \rightarrow$ Produkte	1.1×10^{-11}
16	$CH_3Br + OH \rightarrow CH_2Br + H_2O$	2.9×10^{-14}
17	$HO_2 + NO \rightarrow OH + NO_2$	8.1×10^{-12}
18	$HO_2 + OH \rightarrow O_2 + H_2O$	1.1×10^{-10}
19	$OH + NO \rightarrow HONO$	7.6×10^{-13}
20	$OH + NO_2 \rightarrow HNO_3$	2.0×10^{-12}
21	$OH \rightarrow$ Diffusion	10

A.2 Mechanismus für 2-Brombutan

Tab. A.2: Reaktionsmechanismus zur Simulation des 2-Butoxy-Radikalsystems. Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung in [s⁻¹], solche zweiter Ordnung in [cm³ s⁻¹]. $p = 50$ mbar, $T = 293$ K.

Nr.	Reaktion		k	Ref.
22	CH ₃ CHBrCH ₂ CH ₃	+ hv → CH ₃ CHCH ₂ CH ₃ + Br		
23	CH ₃ CHCH ₂ CH ₃	+ O ₂ → CH ₃ CH(O ₂)CH ₂ CH ₃	1.7 x 10 ⁻¹¹	a
24	CH ₃ CH(O ₂)CH ₂ CH ₃	+ NO → CH ₃ CH(O)CH ₂ CH ₃ + NO ₂	4.8 x 10 ⁻¹²	b
25	CH ₃ CH(O ₂)CH ₂ CH ₃	+ NO → CH ₃ CH(ONO ₂)CH ₂ CH ₃	2.8 x 10 ⁻¹⁴	c
26	CH ₃ CH(O)CH ₂ CH ₃	+ O ₂ → Butanon + HO ₂	variiert	
27	CH ₃ CH(O)CH ₂ CH ₃	→ Acetaldehyd + CH ₃ CH ₂	variiert	
28	CH ₃ CH(O)CH ₂ CH ₃	+ NO → Produkte	4.1 x 10 ⁻¹¹	b
29	CH ₃ CH ₂	+ O ₂ → CH ₃ CH ₂ O ₂	6.4 x 10 ⁻¹²	d
30	CH ₃ CH ₂ O ₂	+ NO → CH ₃ CH ₂ O + NO ₂	8.7 x 10 ⁻¹²	d
31	CH ₃ CH ₂ O ₂	+ NO → CH ₃ CH ₂ ONO ₂	1.1 x 10 ⁻¹⁴	c
32	CH ₃ CH ₂ O	+ O ₂ → Acetaldehyd + HO ₂	1.0 x 10 ⁻¹⁴	d
33	CH ₃ CH ₂ O	+ NO → Produkte	5.8 x 10 ⁻¹¹	d
34	CH ₃ CH ₂ O	+ NO ₂ → CH ₃ CH ₂ ONO ₂	2.6 x 10 ⁻¹¹	d
35	CH ₃ CHBrCH ₂ CH ₃	+ OH → Produkte	1.6 x 10 ⁻¹²	e
17	HO ₂	+ NO → OH + NO ₂	8.1 x 10 ⁻¹²	d
18	HO ₂	+ OH → O ₂ + H ₂ O	1.1 x 10 ⁻¹⁰	d
19	OH	+ NO → HONO	7.6 x 10 ⁻¹³	d
20	OH	+ NO ₂ → HNO ₃	2.0 x 10 ⁻¹²	d
21	OH	→ Diffusion	10	e

a: LENHARDT et al., 1980; b: ATKINSON et al., 1997; c: Verzweigungsverhältnis berechnet nach LIGHTFOOT et al., 1992; d: DEMORE et al., 1997; e: diese Arbeit

A.3 Mechanismus für 3-Brompentan

Tab. A.3: Reaktionsmechanismus zur Simulation des 3-Pentoxy-Radikalsystems. Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung in $[s^{-1}]$, solche zweiter Ordnung in $[cm^3 s^{-1}]$. $p = 50$ mbar, $T = 293$ K.

Nr.	Reaktion				k	Ref.			
36	$CH_3CH_2CHBrCH_2CH_3$	+	$h\nu$	\rightarrow	$CH_3CH_2CHCH_2CH_3$	+	Br		
37	$CH_3CH_2CHCH_2CH_3$	+	O_2	\rightarrow	$CH_3CH_2CH(O_2)CH_2CH_3$			1.7×10^{-11}	a
38	$CH_3CH_2CH(O_2)CH_2CH_3$	+	NO	\rightarrow	$CH_3CH_2CH(O)CH_2CH_3$	+	NO_2	4.7×10^{-12}	b
39	$CH_3CH_2CH(O_2)CH_2CH_3$	+	NO	\rightarrow	3-Pentylnitrat			7.5×10^{-14}	c
40	$CH_3CH_2CH(O)CH_2CH_3$	+	O_2	\rightarrow	3-Pentanon	+	HO_2	variiert	
41	$CH_3CH_2CH(O)CH_2CH_3$			\rightarrow	Propanal	+	CH_3CH_2	variiert	
42	$CH_3CH_2CH(O)CH_2CH_3$	+	NO	\rightarrow	Produkte			4.1×10^{-11}	b
29	CH_3CH_2	+	O_2	\rightarrow	$CH_3CH_2O_2$			6.4×10^{-12}	d
30	$CH_3CH_2O_2$	+	NO	\rightarrow	CH_3CH_2O	+	NO_2	8.7×10^{-12}	d
31	$CH_3CH_2O_2$	+	NO	\rightarrow	$CH_3CH_2ONO_2$			1.1×10^{-14}	c
32	CH_3CH_2O	+	O_2	\rightarrow	Acetaldehyd	+	HO_2	1.0×10^{-14}	d
33	CH_3CH_2O	+	NO	\rightarrow	Produkte			5.8×10^{-11}	d
34	CH_3CH_2O	+	NO_2	\rightarrow	$CH_3CH_2ONO_2$			2.6×10^{-11}	d
43	$CH_3CH_2CHBrCH_2CH_3$	+	OH	\rightarrow	Produkte			2.5×10^{-12}	e
17	HO_2	+	NO	\rightarrow	OH	+	NO_2	8.1×10^{-12}	d
18	HO_2	+	OH	\rightarrow	O_2	+	H_2O	1.1×10^{-10}	d
19	OH	+	NO	\rightarrow	HONO			7.6×10^{-13}	d
20	OH	+	NO_2	\rightarrow	HNO_3			2.0×10^{-12}	d
21	OH			\rightarrow	Diffusion			10	e

a: LENHARDT et al., 1980; b: ATKINSON et al., 1997; c: Verzweigungsverhältnis berechnet nach LIGHTFOOT et al., 1992; d: DEMORE et al., 1997; e: diese Arbeit

A.4 Mechanismus für 1-Brombutan

Tab. A.4: Reaktionsmechanismus zur Simulation des 1-Butoxy-Radikalsystems. Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung in [s⁻¹], solche zweiter Ordnung in [cm³ s⁻¹]. $p = 50$ mbar, $T = 293$ K.

Nr.	Reaktion				k	Ref.
44	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ Br	+	hν	→	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ + Br	
45	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂	+	O ₂	→	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ O ₂	7.5 x 10 ⁻¹² a
46	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ O ₂	+	NO	→	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ O + NO ₂	4.9 x 10 ⁻¹² b
47	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ O ₂	+	NO	→	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ ONO ₂	1.1 x 10 ⁻¹⁴ c
48	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ O	+	O ₂	→	Butanal + HO ₂	variiert
49	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ O			→	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	variiert
50	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ O	+	NO	→	Produkte	4.6 x 10 ⁻¹¹ b
51	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	+	O ₂	→	O ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	7.5 x 10 ⁻¹² a
52	O ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	+	NO	→	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH + NO ₂	4.9 x 10 ⁻¹² b
53	O ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	+	NO	→	O ₂ NOCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	1.1 x 10 ⁻¹⁴ c
54	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	+	O ₂	→	CHOCH ₂ CH ₂ CH ₂ OH + HO ₂	9.5 x 10 ⁻¹⁵ d
55	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH			→	HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ CHOH	3.2 x 10 ⁶ e
56	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	+	NO	→	Produkte	4.6 x 10 ⁻¹¹ b
57	HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ CHOH	+	O ₂	→	HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ CHO + HO ₂	3 x 10 ⁻¹¹ f
58	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ Br	+	OH	→	Produkte	1.9 x 10 ⁻¹² g
17	HO ₂	+	NO	→	OH + NO ₂	8.1 x 10 ⁻¹² h
18	HO ₂	+	OH	→	O ₂ + H ₂ O	1.1 x 10 ⁻¹⁰ h
19	OH	+	NO	→	HONO	7.6 x 10 ⁻¹³ h
20	OH	+	NO ₂	→	HNO ₃	2.0 x 10 ⁻¹² h
21	OH			→	Diffusion	10 g

a: LENHARDT et al., 1980; b: ATKINSON et al., 1997; c: Verzweigungsverhältnis berechnet nach LIGHTFOOT et al., 1992; d: ATKINSON, 1997b; e: SOMNITZ, 1999; f: ATKINSON, 1997a; g: diese Arbeit; h: DEMORE et al., 1997

A.5 Mechanismus für 1-Brompentan

Tab. A.5: Reaktionsmechanismus zur Simulation des 1-Pentoxy-Radikalsystems. Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung in $[s^{-1}]$, solche zweiter Ordnung in $[cm^3 s^{-1}]$. $p = 50$ mbar, $T = 293$ K.

Nr.	Reaktion				k	
59	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2Br$	+	$h\nu$	\rightarrow	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2$ + Br	
60	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2$	+	O_2	\rightarrow	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2O_2$	7.5×10^{-12} a
61	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2O_2$	+	NO	\rightarrow	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2O$ + NO_2	4.9×10^{-12} b
62	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2O_2$	+	NO	\rightarrow	Nitrat	3.1×10^{-14} c
63	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2O$	+	O_2	\rightarrow	Pentanal + HO_2	variiert
64	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2O$			\rightarrow	$CH_3CHCH_2CH_2CH_2OH$	variiert
65	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2O$	+	NO	\rightarrow	Produkte	4.6×10^{-11} b
66	$CH_3CHCH_2CH_2CH_2OH$	+	O_2	\rightarrow	$CH_3CH(O_2)CH_2CH_2CH_2OH$	1.7×10^{-11} a
67	$CH_3CH(O_2)CH_2CH_2CH_2OH$	+	NO	\rightarrow	$CH_3CH(O)CH_2CH_2CH_2OH$ + NO_2	4.7×10^{-12} b
68	$CH_3CH(O_2)CH_2CH_2CH_2OH$	+	NO	\rightarrow	Nitrat	7.5×10^{-14} c
69	$CH_3CH(O)CH_2CH_2CH_2OH$	+	O_2	\rightarrow	$CH_3C(O)CH_2CH_2CH_2OH$ + HO_2	8×10^{-15} d
70	$CH_3CH(O)CH_2CH_2CH_2OH$			\rightarrow	$CH_3CH(OH)CH_2CH_2CHOH$	3.2×10^6 e
71	$CH_3CH(O)CH_2CH_2CH_2OH$	+	NO	\rightarrow	Produkte	4.1×10^{-11} b
72	$CH_3CH(OH)CH_2CH_2CHOH$	+	O_2	\rightarrow	$CH_3CH(OH)CH_2CH_2CHO$ + HO_2	3×10^{-11} f
73	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2Br$	+	OH	\rightarrow	Produkte	2.8×10^{-12} g
17	HO_2	+	NO	\rightarrow	OH + NO_2	8.1×10^{-12} h
18	HO_2	+	OH	\rightarrow	O_2 + H_2O	1.1×10^{-10} h
19	OH	+	NO	\rightarrow	HONO	7.6×10^{-13} h
20	OH	+	NO_2	\rightarrow	HNO_3	2.0×10^{-12} h
21	OH			\rightarrow	Diffusion	10 g

a: LENHARDT et al., 1980; b: ATKINSON et al., 1997; c: Verzweigungsverhältnis berechnet nach LIGHTFOOT et al., 1992; d: ATKINSON, 1997b; e: SOMNITZ, 1999; f: ATKINSON, 1997a; g: diese Arbeit; h: DEMORE et al., 1997

A.6 Mechanismus für 2-Brompentan

Tab. A.6: Reaktionsmechanismus zur Simulation des 2-Pentoxy-Radikalsystems. Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung in $[s^{-1}]$, solche zweiter Ordnung in $[cm^3 s^{-1}]$. $p = 50$ mbar, $T = 293$ K.

Nr.	Reaktion				k	
74	$CH_3CH_2CH_2CHBrCH_3$	+	$h\nu$	\rightarrow	$CH_3CH_2CH_2CHCH_3 + Br$	
75	$CH_3CH_2CH_2CHCH_3$	+	O_2	\rightarrow	$CH_3CH_2CH_2CH(O_2)CH_3$	1.7×10^{-11} a
76	$CH_3CH_2CH_2CH(O_2)CH_3$	+	NO	\rightarrow	$CH_3CH_2CH_2CH(O)CH_3 + NO_2$	4.7×10^{-12} b
77	$CH_3CH_2CH_2CH(O_2)CH_3$	+	NO	\rightarrow	Nitrat	7.5×10^{-14} c
78	$CH_3CH_2CH_2CH(O)CH_3$	+	O_2	\rightarrow	2-Pentanon + HO_2	variiert
79	$CH_3CH_2CH_2CH(O)CH_3$			\rightarrow	$CH_2CH_2CH_2CH(OH)CH_3$	variiert
80	$CH_3CH_2CH_2CH(O)CH_3$			\rightarrow	Acetaldehyd + C_3H_7	siehe Text
81	$CH_3CH_2CH_2CH(O)CH_3$	+	NO	\rightarrow	Produkte	4.1×10^{-11} b
82	$CH_2CH_2CH_2CH(OH)CH_3$	+	O_2	\rightarrow	$O_2CH_2CH_2CH_2CH(OH)CH_3$	7.5×10^{-12} a
83	$O_2CH_2CH_2CH_2CH(OH)CH_3$	+	NO	\rightarrow	$OCH_2CH_2CH_2CH(OH)CH_3 + NO_2$	4.9×10^{-12} b
84	$O_2CH_2CH_2CH_2CH(OH)CH_3$	+	NO	\rightarrow	Nitrat	3.1×10^{-14} c
85	$OCH_2CH_2CH_2CH(OH)CH_3$	+	O_2	\rightarrow	$CHOCH_2CH_2CH(OH)CH_3 + HO_2$	9.5×10^{-15} d
86	$OCH_2CH_2CH_2CH(OH)CH_3$			\rightarrow	$HOCH_2CH_2CH_2C(OH)CH_3$	3.2×10^6 e
87	$OCH_2CH_2CH_2CH(OH)CH_3$	+	NO	\rightarrow	Produkte	4.6×10^{-11} b
88	$HOCH_2CH_2CH_2C(OH)CH_3$	+	O_2	\rightarrow	$HOCH_2CH_2CH_2C(O)CH_3 + HO_2$	3×10^{-11} f
89	$CH_3CH_2CH_2CHBrCH_3$	+	OH	\rightarrow	Produkte	2.5×10^{-12} g
90	C_3H_7	+	O_2	\rightarrow	$C_3H_7O_2$	8.0×10^{-12} b
91	$C_3H_7O_2$	+	NO	\rightarrow	$C_3H_7O + NO_2$	4.9×10^{-12} b
92	$C_3H_7O_2$	+	NO	\rightarrow	Nitrat	1.0×10^{-13} b
93	C_3H_7O	+	O_2	\rightarrow	Propanal + HO_2	9.5×10^{-15} b
94	C_3H_7O	+	NO	\rightarrow	Produkte	5.0×10^{-11} b
17	HO_2	+	NO	\rightarrow	$OH + NO_2$	8.1×10^{-12} h
18	HO_2	+	OH	\rightarrow	$O_2 + H_2O$	1.1×10^{-10} h
19	OH	+	NO	\rightarrow	HONO	7.6×10^{-13} h
20	OH	+	NO_2	\rightarrow	HNO_3	2.0×10^{-12} h
21	OH			\rightarrow	Diffusion	10 g

a: LENHARDT et al., 1980; b: ATKINSON et al., 1997; c: Verzweigungsverhältnis berechnet nach LIGHTFOOT et al., 1992; d: ATKINSON, 1997b; e: SOMNITZ, 1999; f: ATKINSON, 1997a; g: diese Arbeit; h: DEMORE et al., 1997

A.7 VOC-Konzentrationsintervalle für die NOCON-Messungen

Tab. A.7: Liste der OH- und Cl-Geschwindigkeitskonstanten sowie der maximalen und minimalen VOC-Konzentrationen der Verbindungen, für die in Kapitel III.6 NOCON-Faktoren gemessen worden sind.

VOC	$k_{\text{OH}+\text{VOC}}$ [$10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$]	$k_{\text{Cl}+\text{VOC}}$ [$10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$]	[VOC] _{min} [10^{11} cm^{-3}]	[VOC] _{max} [10^{11} cm^{-3}]	Ref.
Methan	0.0062	0.001	5.5	6000	a
Ethan	0.24	0.56	9.8	160	a
Propan	1.1	1.4	3.4	32	a
n-Butan	2.4	1.8	3.1	16	b, c
n-Pentan	4.1	3.0	1.8	9.3	d, e
Isopentan	4.0	2.0	2.8	9.5	f, g
Cyclopentan	7.3	3.0	2.2	7.5	h, g
n-Hexan	5.6	3.0	1.8	6.8	i, g
2,2-Dimethylbutan	2.6	2.2	2.8	15	j, k
2,3-Dimethylbutan	6.5	2.2	2.5	5.9	l, k
2-Methylpentan	5.6	3.0	1.8	6.8	f, g
3-Methylpentan	6.0	3.0	1.8	6.3	f, g
Cyclohexan	7.3	3.0	1.8	5.2	h, g
n-Heptan	7.4	3.4	1.6	5.1	m, g
n-Octan	9.0	3.4	1.6	4.2	j, g
Acetaldehyd	16	0.72	2.0 (Korrektur: 0.724)		a
Propionaldehyd	2.0	1.1	1.5 (Korrektur: 0.750)		m, e
Isopropanol	5.1	0.84	6.6	7.5	a

a: ATKINSON et al., 1997; b: SCHIFFMAN et al., 1991; c: NESBITT und LEONE, 1982; d: ABBATT et al., 1990; e: WALLINGTON et al., 1988; f: ATKINSON et al., 1984; g: ATKINSON und ASCHMANN, 1985; h: ATKINSON und ASCHMANN, 1989; i: BARNES et al., 1986; j: BAULCH et al., 1986; k: WALLINGTON et al., 1989; l: COHEN und WESTBERG, 1983; m: ATKINSON und ASCHMANN, 1989; n: ATKINSON, 1986

Anhang B: Thermochemische Daten

Tab. B.1: Zusammenstellung der Bildungsenthalpien in der Arbeit aufgeführter freier Radikale und stabiler organischer Verbindungen, die für Berechnungen von Reaktionsenthalpien herangezogen wurden.

a: ATKINSON et al., 1997; b: Seakins et al., 1992; c: Seetula et al., 1991; d: BENSON, 1976; e: McMillen und Golden, 1982; e: Cox et al., 1989

Radikal	$DH_f(298\text{ K})$ [kJ mol^{-1}]	Ref.
HO_2	14.6	a
CH_3CH_2	121.5	a
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$	-17.2	a
CH_3CHO	-165.8	a
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$	97.5	b, c
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$	-52.3	a
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	-187.4	a
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$	-62.8	d
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	-206.8	e
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$	-69.5	e
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$	-238.7	e
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$	-79.0	d
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	-227.4	d
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_3$	-94.0	d
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	-258.6	d
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$	-94.0	d
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$	-260.3	d

Tab. B.2: Zusammenstellung der mit Hilfe der Daten aus Tabelle B.1 erhaltenen Reaktionsenthalpien, die für Berechnungen von Geschwindigkeitskonstanten verwendet wurden.

Nr.	Reaktion	$DH_R(298\text{ K}) [\text{kJ mol}^{-1}]$
24	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{HO}_2$	-154.6
25	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{CHO} + \text{M}$	25.2
38	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{HO}_2$	-151.7
39	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO} + \text{CH}_3\text{CH}_2 + \text{M}$	28.1
46	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO} + \text{HO}_2$	-133.8
61	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO} + \text{HO}_2$	-133.8
76	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 + \text{HO}_2$	-150.0
77	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_3 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{CHO} + \text{M}$	25.7

VI Literaturangaben

- Abbatt J. P. D., Demerjian K. L. und Anderson J. G. (1990), A new approach to free-radical kinetics: Radially and axially resolved high-pressure discharge flow with results for OH + (C₂H₆, C₃H₈, n-C₄H₁₀, n-C₅H₁₂) → products at 297 K, *J. Phys. Chem.*, **94**, 4566
- Acton Research Company (1994), Spectra Pro-500, Operation Instructions, 13
- Aschmann S. M. und Atkinson R. (1995), Rate Constants for the Gas-Phase Reactions of Alkanes with Cl Atoms at 296 ± 2 K, *Int. J. Chem. Kinet.*, **27**, 613
- Atkins P. W. (1990), Physikalische Chemie, 2. korrigierter Nachdruck der 1. Auflage, VCH, Weinheim
- Atkinson R. (1997a), Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Volatile Organic Compounds: 1. Alkanes and Alkenes, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **26**(2), 215
- Atkinson R. (1997b), Atmospheric Reactions of Alkoxy and β-Hydroxyalkoxy Radicals, *Int. J. Chem. Kinet.*, **29**, 99
- Atkinson R. (1986), Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions, *Chem. Rev.*, **86**, 69
- Atkinson R., Baulch D. L., Cox R. A., Hampson R. F., Kerr J. A., Rossi M. J. und Troe J. (1997), Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry: Supplement V, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **26**(3), 521
- Atkinson R., Kwok E. S. C., Arey J. und Aschmann S. M. (1995), Reactions of Alkoxyl Radicals in the Atmosphere, *Faraday Discuss.*, **100**, 23
- Atkinson R. und Aschmann S. M. (1992), OH Radical Reaction Rate Constants for Polycyclic Alkanes: Effects of Ring Strain and Consequences for Estimation Methods, *Int. J. Chem. Kinet.*, **24**, 983

- Atkinson R. und Aschmann S. M. (1989), Rate constants for the gas-phase reactions of the OH radical with a series of aromatic hydrocarbons at 296 ± 2 K, *Int. J. Chem. Kinet.*, **21**, 355
- Atkinson R. und Aschmann S. M. (1985), Kinetics of the gas phase reaction of Cl atoms with a series of organics at 296 ± 2 K and atmospheric conditions, *Int. J. Chem. Kinet.*, **17**, 33
- Atkinson R., Carter W. P. L., Aschmann S. M., Winer A. M. und Pitts J. N. Jr. (1984), Kinetics of the reaction of OH radicals with a series of branched alkanes at 297 ± 2 K, *Int. J. Chem. Kinet.*, **16**, 469
- Baldwin A. C., Barker J. R., Golden D. M und Hendry D. G. (1977), Photochemical Smog. Rate Parameter Estimates and Computer Simulations, *J. Phys. Chem.*, **81**, 2483
- Balla R. J., Nelson H. H. und McDonald J. R. (1985), Kinetics of the Reactions of Isopropoxy Radicals with NO, NO₂ and O₂, *Chem. Phys.*, **99**, 323
- Barnes I., Bastian V., Becker K. H., Fink E. H. und Nelsen W. (1986), Oxidation of sulphur compounds in the atmosphere: I. Rate constants of OH radical reactions with SO₂, HS, aliphatic thiols and thiophenol, *J. Atmos. Chem.*, **4**, 445
- Batt L, Hisham M. W. M. und Mackay M. (1989), Decomposition of the *t*-Butoxy Radical II. Studies Over the Temperature Range 303 - 393 K, *Int. J. Chem. Kinet.*, **21**, 535
- Batt L. und McCulloch R. D. (1976), The Gas-Phase Pyrolysis of Alkyl Nitrites. II. *s*-Butyl Nitrite, *Int. J. Chem. Kinet.*, **8**, 911
- Baulch D. L., Cobos G. J., Cox R. A., Esser C., Frank P., Just Th., Kerr J. A., Pilling M. J., Troe J., Walker R. W. und Warnatz J. (1992), Evaluated Kinetic Data for Combustion Modelling, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **21**, 411
- Baulch D. L., Bowers D. G., Malcolm D. G. und Tuckersman R. T. (1986), Evaluated kinetic data for high-temperature reactions. Vol. 5, Part 1, Homogeneous gas phase reactions of the hydroxyl radical with alkanes, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **15**, 465
- Benson S. W. (1976), Thermochemical Kinetics, 2nd edition, Wiley
- Blitz M., Pilling M. J., Robertson S. H. und Seakins P. W. (1999), Direct Studies on the Decomposition of the *tert*-Butoxy Radical and its Reaction with NO, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 73

- Bundesgesetzblatt (1995), Teil 1, S. 930, Bundesministerium der Justiz, 26.07.1995
- Carter W. P. L. und Atkinson R. (1985), Atmospheric Chemistry of Alkanes, *J. Atmos. Chem.*, **3**, 377
- Carter W. P. L., Lloyd A. C., Sprung J. L. und Pitts J. N. Jr. (1979), 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
- Choo K. Y. und Benson S. W. (1981), Arrhenius Parameter for the Alkoxy Radical Decomposition Reactions, *Int. J. Chem. Kinet.*, **13**, 833
- Cohen N. und Westberg K. R. (1983), Chemical kinetic data sheets for high-temperature chemical reactions. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **12**, 531
- Coherent (1991), Operator's Manual for the Innova 400 Series Ion Lasers, Coherent, Palo Alto
- Coherent (1989), Operator's Manual for the Frequency Doubled 899-21 Ring Dye Laser, Section II, Coherent, Palo Alto
- Cox J. D., Wagman D. D. und Medvedev V. A. (1989), CODATA Key Values for Thermodynamics, Hemisphere Publishing Corp., New York
- Cox R. A., Patrick K. E. und Chant S. A. (1981), Mechanism of Atmospheric Photooxidation of Organic Compounds. Reactions of Alkoxy Radicals in Oxidation of n-Butane and Simple Ketones, *Environ. Sci. Technol.*, **15**, 587
- Cox R. A., Derwent R. G., Kearsey S. V., Batt L. und Patrick K. G. (1980), Photolysis of Methyl Nitrite: Kinetics of the Reaction of the Methoxy Radical with Q, *J. Photochem.*, **13**, 149
- Cuijpers C. E. J., Swaen G. M. H., Wesseling G., Hoek G., Sturmans F. und Wouters E. F. M. (1995), Acute Respiratory Effects of Low-Level Summer Smog in Primary-School Children, *Eur. Respir. J.*, **8**, 967
- DeMore W. B., Sander S. P., Golden D. M., Hampson R. F., Kurylo M. J., Howard C. J., Ravishankara A. R., Kolb C. E. und Molina M. J. (1997), Chemical Kinetics and

-
- Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling, Evaluation No. 12, Jet Propulsion Laboratory, JPL-Publication 97-4, 1997
- DeMore W. B. (1996), Experimental and Estimated Rate Constants for the Reactions of Hydroxyl Radicals with several Halocarbons, *J. Phys. Chem. A*, **100**, 5813
- Derwent R. G., Jenkin M. E., Saunders S. M. und Pilling M. J. (1998), Photochemical ozone creation potentials for organic compounds in northwest Europe calculated with a master chemical mechanism, *Atmos. Environ.*, **32**, 2429
- Dieke G. H. und Crosswhite H. M. (1962), The Ultraviolet Band of OH, *J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer*, **2**, 97
- Dobe S., Berces T. und Marta F. (1986), Gas-Phase Decomposition and Isomerisation Reactions of 2-Pentoxy Radicals, *Int. J. Chem. Kinet.*, **18**, 329
- Donaghy T., Shanahan I., Hande M. und Fitzpatrick S. (1993), Rate Constants and Atmospheric Lifetimes for the Reactions of OH Radicals and Cl Atoms with Haloalkanes, *Int. J. Chem. Kinet.*, **25**, 273
- Drew R. M., Kerr J. A. und Olive J. (1985), Relative Rate Constants of the Gas-Phase Decomposition Reactions of the *s*-Butoxy Radical, *Int. J. Chem. Kinet.*, **17**, 167
- Eaglesfield C. C. (1967), Laser Light - Fundamentals and Optical Communication, Macmillan, St. Martin's Press
- Eberhard J. und Howard C. J. (1997), Rate Coefficients for the Reactions of Some C₃ to C₅ Hydrocarbon Peroxy Radicals with NO, *J. Phys. Chem. A*, **101**, 3360
- Eberhard J. und Howard C. J. (1996), Temperature Dependent Kinetics Studies of the Reactions of C₂H₅O₂ and *n*-C₃H₇O₂ Radicals with NO, *Int. J. Chem. Kinet.*, **28**, 731
- Eberhard J., Müller C., Stocker D. W. und Kerr J. A. (1995), Isomerization of Alkoxy Radicals under Atmospheric Conditions, *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 232
- Ehhalt D. H., Rohrer F., Wahner A., Prather M. J. und Blake D. R. (1998), On the use of hydrocarbons for the determination of tropospheric OH concentrations, *J. Geophys. Res. A.*, **103**, 18981
- Finlayson-Pitts B. und Pitts J. N. (1986), Atmospheric Chemistry, Wiley & Sons

- Gao D. F., Stockwell W. R. und Milford J. B. (1995), First-order sensitivity and uncertainty analysis for a regional-scale gas-phase chemical mechanisms *J. Geophys. Res. - A*, **100**, 23153
- Guenther A. B., Hewitt C. N., Erickson D., Fall R., Geron C., Graedel T., Harley P., Klinger L., Lerdau M., McKay W. A., Pierce T., Scholes B., Steinbrecher R., Tallamraju R., Taylor J. und Zimmermann P. (1995), A global model of natural organic compound emissions, *J. Geophys. Res.*, **100**, 8873
- Gutman D., Sanders N. und Butler J. E. (1982), Kinetics of the Reaction of Methoxy and Ethoxy Radicals with Oxygen, *J. Phys. Chem.*, **86**, 66
- Hartmann D., Karthäuser J., Sawerysyn J. P. und Zellner R. (1990), Kinetics and HO₂ Product Yield of the Reaction C₂H₅O + O₂ between 295 and 411 K, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **94**, 639
- Heicklen J. (1988), The Decomposition of Alkyl Nitrites and the Reactions of Alkoxy Radicals, *Adv. Photochem.*, **14**, 177
- Hein H. (1996), Untersuchungen zum Oxidationsverhalten von Iodmethan, 1-Iodbutan, 2-Iodbutan und 2-Iod-2-methylpropan unter troposphärischen Bedingungen, Diplomarbeit, Essen
- Hesse M., Meier H. und Zeeh B. (1991), Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 4. überarbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag
- Hoffmann A. (1994 - 99), Meß- und Auswertungsprogramme, nicht veröffentlicht
- Hoffmann A., Mörs V., Malms W., Erxleben S., Weibring G. und Zellner R. (1995), Time resolved studies of oxidation mechanisms of hydrocarbons under tropospheric conditions, Air Pollution Research Report 54, Tropospheric Oxidation Mechanisms, K. H. Becker (Ed.), ECSC-EC-EAEC, Brussels, Luxembourg
- Hoffmann A. und Wagner S. (1996), Meß- und Auswertungsprogramme, nicht veröffentlicht
- Hoffmann A. (1991), Entwicklung und Anwendung von Absorptions- und Fluoreszenzmethoden zum Nachweis von OH-Radikalen und NO₂ mit Lasern, Dissertation, Göttingen

- Hoffmann A., Mörs V. und Zellner R. (1992), A Novel Laser-Based Technique for the Time-Resolved Study of Integrated Hydrocarbon Oxidation Mechanisms, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **96**, 437
- Hough A. M. (1991), Development of a two-dimensional global tropospheric model: Model chemistry, *J. Geophys. Res.*, **96**, 7325
- Jenkin M. E., Murrells T. P., Shalliker S. J. und Hayman G. D. (1993), Kinetics and Product Study of the Self-reactions of Allyl and Allyl Peroxy Radicals at 296 K, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89**, 433
- Jenkin M. E. und Cox, R. A. (1991), Kinetics of Reactions of CH_3O_2 and $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}_2$ Radicals Produced by the Photolysis of Iodomethane and 2-Iodoethanol, *J. Phys. Chem.*, **95**, 3229
- Kerr J. A. (1994), Strengths of Chemical Bonds, Handbook of Chemistry and Physics, 74th ed., D. R. Lide, Ed., CRC Press, Boca Raton, Florida
- King M. D., Canosa-Mas C. E. und Wayne R. P. (1999), A structure-activity relationship (SAR) for predicting rate constants for the reaction of NO_3 , OH and O_3 with monoalkenes and conjugated dienes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 2239
- Kirchstetter T. W., Singer B. C., Harley R. A., Kendall G. R. und Hesson J. M. (1999), Impact of California Reformulated Gasoline on Motor Vehicle Emissions. 2. Volatile Organic Compound Speciation and Reactivity, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 329
- Kwok E. S. C. und Atkinson R. (1995), Estimation of Hydroxyl Radical Reaction Rate Constants for Gas-Phase Organic Compounds Using a Structure Reactivity Relationship - An Update, *Atmos. Environ.*, **29**, 1685
- Lambda Physik (1981), Laser Manual for Excimer-Laser EMG 200E, Lambda Physik, Göttingen, 1981
- Lenhardt T. M., McDade G. E. und Bayes K. D. (1980), Rates of Reaction of Butyl Radicals with Molecular Oxygen, *J. Chem. Phys.*, **72**, 304
- Lightfoot P. D., Cox R. A., Crowley J. N., Destriau M., Hayman G. D., Jenkin M. E., Moortgat G. K. und Zabel F. (1992), Organic Peroxy Radicals: Kinetics, Spectroscopy and Tropospheric Chemistry, *Atmos Environ.*, **26A**(10), 1805

- Loader J. (1970), Basic Laser Raman Spectroscopy, Heyden & Sons, Belfast
- Lorenz K., Rhäsa D. und Zellner R. (1985), Laser Photolysis - LIF Kinetic Studies of the Reactions of CH₃O and CH₃CH₂O with O₂ Between 300 and 500 K, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **89**, 341
- Lotz Chr. und Zellner R. (1999), persönliche Mitteilung
- Malms W. (1997), Spektroskopische und kinetische Untersuchungen an den Halogenoxiden ClO und BrO, Dissertation, Essen
- McMillen D. F. und Golden D. M. (1982), *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **33**, 493
- Mendes P. (1997), Biochemistry by Numbers: Simulation of Biochemical Pathways with GEPASI 3, *Trends Biochem. Sci.*, **22**, 361
- Mendes P. (1993), GEPASI: A Software Package for Modelling the Dynamics, Steady States and Control of Biochemical and Ohter Systems, *Comput. Appl. Biosci.*, **9**, 563
- Miyoshi A., Yamauchi N., Kosaka K., Koshi M. und Matsui H. (1999), Two-Channel Thermal Unimolecular Decomposition of Alkyl Iodides, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 46
- Mörs V. (1995), Direkte Untersuchungen von Reaktionszwischenstufen der Oxidation von halogenierten Kohlenwasserstoffen, Fortschr.-Ber. VDI Reihe 15 Nr. 138, Düsseldorf, VDI-Verlag
- Morabito P. und Heicklen J. (1987), The Reactions of Alkoxy Radicals with Q: VI. n-C₄H₉O Radicals, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 2641
- Mund Chr., Fockenbergr Chr. und Zellner R. (1998), LIF Spectra of n-Propoxy and i-Propoxy Radicals and Kinetics of their Reactions with Q and NO₂, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **102**, 709
- Nesbitt D. J. und Leone S. R. (1982), Laser-initiated Cl₂/hydrocarbon chain reactions: Time-resolved infrared emission spectra of product vibrational excitation, *J. Phys. Chem.*, **86**, 4962
- Nielsen O. J., Munk J., Pagsberg P. und Sillesen A. (1986), Absolute Rate Constants for the Gas-Phase Reactions of OH Radicals with Cyclohexane and Ethane at 295 K, *Chem. Phys. Lett.*, **128**, 168

- Niki H., Maker P. D., Savage G. M. und Breitenbach L. P. (1981), An FTIR Study of the Isomerisation and the O₂ reaction of n-Butoxy Radicals, *J. Phys. Chem.*, **85**, 2698
- NIST (1994), Structures and Properties Database and Estimation Program, Version 2.0, National Institute of Standards and Technology, Standard Database 25, S. E. Stein, Chemical Kinetics and Thermodynamics Division, Gaithersburg, Maryland
- Okabe H. (1978), Photochemistry of Small Molecules, John Wiley & Sons
- Paech F., Schmiedl R. und Demtröder W. (1975), *J. Chem. Phys.*, **63**, 4369
- Peeters J., Vertommen J. und Langhans I. (1992), Rate Constants of the Reactions of CF₃O₂, i-C₃H₇O₂ and t-C₄H₉O₂ with NO, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **96**, 431
- Prather M. J. und Jacob D. J. (1997), A persistent imbalance in HO_x and NO_x photochemistry of the upper troposphere driven by deep tropical convection, *Geophys. Res. Lett.*, **24**, 3189
- Princeton Instruments Inc. (1994), Operation Manual for ICCD-Camera 1024-E/2, Trenton, N. J.
- Ross P. I. und Johnston M. V. (1995), Excited State Photochemistry of Iodoalkanes, *J. Phys. Chem.*, **99**, 4078
- Sanders N., Butler J. E., Pasternack L. R. und McDonald J. R. (1980), CH₃O Production from 266 nm Photolysis of Methyl Nitrite and Reaction with NO, *Chem. Phys.*, **49**, 17
- Schiffman A., Nelso D. D. Jr., Robinson M. S. und Nesbitt D. J. (1991), High-resolution infrared flash kinetic spectroscopy of OH radicals, *J. Phys. Chem.*, **95**, 2629
- Schneider W., Moortgat G. K., Tyndall G. S. und Burrows J. P. (1987), Absorption Cross-Sections of NO₂ in the UV and Visible Region (200-700 nm) at 298 K, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **40**, 195
- Seakins P. W., Pilling M. J., Niiranen J. T., Gutman D. und Krasnoperov L. N. (1992), Kinetics and Thermochemistry of R + HBr → RH + Br Reactions: Determinations of the Heat of Formation of C₂H₅, i-C₃H₇, s-C₄H₉, and t-C₄H₉, *J. Phys. Chem.*, **96**, 9847
- Seetula J. A., Feng Y., Gutman D., Seakins P. W. und Pilling M. J. (1991), Kinetic and Thermochemical Study of the SiH₃ + HBr → SiH₄ + Br and SiH₃ + HI → SiH₄ + I Equilibria, *J. Phys. Chem.*, **95**, 1658

- Somnitz H. (1999), Quantenchemische und dynamische Analyse von unimolekularen Reaktionen linearer Alkoxy-Radikale, Dissertation, Essen
- Stanford Research Systems (1993), Operator's Manual for the Model SR830 DSP Lock-In Amplifier, Revision 1.3 (6/93), Sunnyvale, California
- Stockwell W. R., Kirchner F., Kuhn M. und Seefeld S. (1997), A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling, *J. Geophys. Res. - A*, **102**, 25847
- Terry G. M., Stokes N. J., Lucas P. W. und Hewitt C. N. (1995), Effects of Reactive Hydrocarbons and Hydrogen-Peroxide on Antioxidant Activity in Cherry Leaves, *Environ. Pollut.*, **88**, 19
- Wagner S. (1996), UV-spektrometrischer Nachweis von ClO-Radikalen mittels CCD-Kamera in kinetischen Experimenten, Diplomarbeit, Essen
- Wallington T. J., Skewes L. M. und Siegl W. O. (1989), A relative rate study of the reaction of Cl atoms with a series of chloro alkanes at 295 K, *J. Phys. Chem.*, **93**, 3649
- Wallington T. J., Skewes L. M., Siegl W. O., Wu C.-H. und Japar S. M. (1988), Gas phase reactions of Cl atoms with a series of oxygenated organic species at 295 K, *Int. J. Chem. Kinet.*, **20**, 867
- Wantuck P. J., Oldenborg R. C., Baughcum S. L. und Winn R. (1987), Removal Rate Constant Measurements for CH₃O by O₂ over the 298 - 973 K Range, *J. Phys. Chem.*, **91**, 4653
- Warneck P. (1988), Chemistry of the Natural Atmosphere, Academic Press, New York
- Wennberg P. O., Hanisco T. F., Jaegle L., Jacob D. J., Hintsä E. J., Lanzendorf E. J., Anderson J. G., Gao R.-S., Keim E. R., Donnelly S. G., Del Negro L. A., Fahey D. W., McKeen S. A., Salawitch R. J., Webster C. R., May R. D., Herman R. L., Proffitt M. H., Margitan J. J., Atlas E. L., Schauffler S. M., Flocke F., McElroy C. T. und Bui T. P. (1998), Hydrogen Radicals, Nitrogen Radicals, and the Production of O₃ in the Upper Troposphere, *Science*, **279**, 49
- White J. U. (1942), *Optical J. Am. Chem. Soc.*, **42**, 285
- Xia H. R., Benson S. W. und Hänsch T. W. (1981), *Laser-Focus*, **3**, 54

- Zabarnick S. und Heicklen J. (1985), Reactions of Alkoxy Radicals with Q. I. C₂H₅O Radicals, *Int. J. Chem. Kinet.*, **17**, 455
- Zaslonko I. S., Mukoseev Yu. K. und Tyurin A. N. (1988), Reactions of CH₃O Radicals in Shock Waves, *Kinet. Catal.*, **29**, 244
- Zellner R. (1999), Global Aspects of Atmospheric Chemistry, ed. by Deutsche Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie e.V., R. Zellner guest ed., Springer
- Zellner R. (1994), EUROTRAC Annual Report 1990, Part 8, LACTOZ, International Scientific Secretariate, Fraunhofer Institute (IFU), Garmisch-Partenkirchen, Germany, July 1994
- Zellner R. (1987), Recent Advances in Free Radical Kinetics of Oxygenated Hydrocarbon Radicals, *J. Chem. Phys.*, **84**, 403

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Holger Hein
Geburtsdatum	31. Juli 1969
Geburtsort	Essen
Familienstand	ledig
Anschrift	Berswortschanze 20, 45329 Essen

Schulausbildung

August 1976 bis August 1980	Besuch der Grundschule in Essen-Karnap
August 1980 bis Mai 1989	Besuch des Gymnasiums Essen-Nord-Ost
Mai 1989	Erwerb der allgemeinen Hochschulreife
Juni 1989 bis September 1990	Ableistung des Grundwehrdienstes

Studium

September 1990	Immatrikulation an der Universität GH Essen im integrierten Studiengang Chemie DII
November 1992	Erwerb des Vordiploms
September 1995	Mündliche Diplomprüfungen
November 1995 bis Mai 1996	Diplomarbeit am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität GH Essen unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. R. Zellner mit dem Titel: „Untersuchungen zum Oxidationsverhalten von Iodmethan, 1-Iodbutan, 2-Iodbutan und 2-Iod-2-methylpropan unter troposphärischen Bedingungen“
Juni 1996 bis September 1999	Dissertation am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität GH Essen unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. R. Zellner mit dem Thema: „Zeitaufgelöste Untersuchungen zum oxidativen Abbau selektiv laserphotolytisch erzeugter Alkoxy-Radikale unter NO _x -reichen Bedingungen der Troposphäre“