

Kapitel 1

Einleitung

Kinetische Untersuchungen von Elementarreaktionen bilden ein wichtiges Forschungsgebiet der Physikalischen Chemie. Temperaturabhängige Messungen von Geschwindigkeitskonstanten und Untersuchungen der Produktverteilungen ermöglichen detaillierte Einblicke in die Reaktionsdynamik von Elementarreaktionen und ermöglichen damit ein tieferes Verständnis von chemischen Prozessen, bei denen Elementarreaktionen von entscheidender Bedeutung sind, wie beispielsweise in Verbrennungs- und Atmosphärenchemie.

Chemische Reaktionen verlaufen über Energiehyperflächen. Bei Reaktionen zwischen einem elektronisch angeregten Reaktionspartner und einem Reaktanden im Elektronengrundzustand findet die Reaktion auf einer anderen Energiefläche statt als in der Reaktion beider Teilchen im Elektronengrundzustand. Diese Beteiligung anderer Energiehyperflächen aufgrund der elektronischen Anregung verändert den Ablauf der chemischen Reaktion.

In den Fällen, in denen sich das elektronisch angeregte Teilchen in einem angeregten Singulettzustand befindet, führt die Reaktion mit einem Reaktanden im Singulett-Grundzustand dann zur Bildung eines elektronisch chemisch aktivierten Komplexes [1], wenn dieser im Elektronengrundzustand vorliegt.

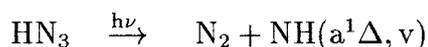
Die Untersuchung unimolekularer Zerfälle solcher Komplexe liefert wichtige Einblicke in den Ablauf chemischer Elementarreaktionen und ermöglicht auch Untersuchungen von Reaktionen, bei denen sich die beteiligten Teilchen aufgrund photolytischer Erzeugung nur in ihrer Anregungsenergie unterscheiden, so daß das Reaktionsverhalten in Abhängigkeit von der inneren Energie der Reaktanden studiert werden kann.

Eine besondere Bedeutung kommt dabei den Reaktionen zweiatomiger Radikale mit kleinen Molekülen zu, da ihr Verhalten auch mit Hilfe theoretischer quantenchemischer Rechenverfahren hinreichend genau beschrieben werden kann.

Die Reaktionen der isoelektronischen Acht-Elektronen-Spezies $\text{NH}(a^1\Delta)$, $\text{O}(^1\text{D})$ und $\text{CH}_2(\tilde{a}^1\text{A}_1)$ finden dabei besondere Beachtung. Ihre ersten elektronisch angeregten Zustände sind jeweils Singulett-Zustände, die sich in ihrer Anregungsenergie unterscheiden. Die Energiedifferenz zwischen Elektronengrundzustand und erstem elektronisch angeregtem Singulettzustand beträgt beim $\text{NH}(a^1\Delta)$ 151 kJ/mol, beim $\text{O}(^1\text{D})$ 190 kJ/mol und beim $\text{CH}_2(\tilde{a}^1\text{A}_1)$ 38 kJ/mol [2].

Von besonderem Interesse sind die Reaktionen des $\text{NH}(a^1\Delta)$ -Radikals, weil es als zweiatomiges Hydrid durch Berechnungen gut beschrieben werden kann. Der große Energieabstand seiner elektronischen Zustände ermöglicht zustandsspezifische spektroskopische und kinetische Messungen. Die lange stoßfreie Lebensdauer, resultierend aus dem sich nach den Auswahlregeln des Spin- und Bahndrehimpulses ergebenden Verbot des zum $\text{NH}(X^3\Sigma^-)$, erleichtert experimentelle Untersuchungen.

Für die Darstellung des $\text{NH}(a)$ ist die Laserphotolyse von HN_3 nach



geeignet. $\text{NH}(a^1\Delta)$ wird dabei mit einer Schwingungsanregung bis zu $v=4$ gebildet [3]. Die Bildung in verschiedenen Schwingungszuständen ermöglicht kinetische Messungen, die zusätzlich zum Einfluß der elektronischen Anregungsenergie eine Schwingungsanregung im Radikal berücksichtigen. Damit können gezielt Untersuchungen über den Einfluß von Schwingungsenergie auf die chemische Reaktivität vorgenommen werden.

In dieser Arbeit werden Elementarreaktionen des $\text{NH}(a)$ -Radikals im Schwingungsgrundzustand und ersten angeregten Schwingungszustand mit ausgewählten Reaktanden untersucht.

Untersucht wurden die Reaktionen mit dem Vorläufermolekül HN_3 nach



da diese Reaktion in allen Reaktionen stattfindet, in denen HN_3 als $\text{NH}(a)$ -Quelle Verwendung findet. Sie wird deshalb besonders im Hinblick auf ihre Kanalverteilung untersucht.

Ein Vergleich der Reaktionen von $\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$ und $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ nach



ist besonders interessant, da über die elektronische Anregung des $\text{O}_2(^1\Delta)$ eine andere

Energiefläche für die Reaktion erreicht wird als in der Reaktion mit $O_2(^3\Sigma)$. Durch die Korrelation der Reaktion von $O_2(^1\Delta)$ mit $NH(a)$ auf der Singulettfläche mit HNO_2 im ersten elektronisch angeregten Singulettzustand, die für $O_2(^3\Sigma)$ als Reaktionspartner nicht möglich ist, sollten beide Reaktionen sowohl bezüglich der Geschwindigkeitskonstanten als auch der Produktverteilungen völlig anders verlaufen.

Die Löschreaktionen mit den Edelgasen Kr und Xe nach



sollten unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten der Geschwindigkeitskonstanten aufweisen und damit Rückschlüsse auf den jeweiligen Mechanismus der Desaktivierung erlauben.

Die Reaktionen des $NH(a)$ mit H_2 und zum Vergleich mit D_2 nach



könnten Unterschiede in den Geschwindigkeitskonstanten aufgrund der unterschiedlichen Schwingungsfrequenzen der Reaktanden aufweisen. Die Reaktion mit H_2 ist besonders im Hinblick auf ihre Kanalverteilung untersucht worden.

Die Untersuchung der Reaktion mit CH_4 als dem einfachsten gesättigten Kohlenwasserstoff nach



sollte eine gezielte Untersuchung des Insertionsmechanismus des $NH(a)$ in C-H-Bindungen ermöglichen. Mit steigendem Fluorierungsgrad sollte die Insertion durch sterische Effekte und eine sinkende Reaktivität des Reaktanden erschwert werden. Aus diesem Grund werden auch die Reaktionen des $NH(a, v=0,1)$ mit CH_3F , CH_2F_2 , CHF_3 und CF_4 untersucht.

Im Vergleich dazu soll die Reaktion mit C_2H_4 als einfachstem Vertreter der ungesättigten Kohlenwasserstoffe nach



untersucht werden. Durch die nukleophile Doppelbindung, die neben der Insertion die Möglichkeit einer Addition bietet, kann eine Beschleunigung der Reaktion im Vergleich mit CH_4 erwartet werden. Der Einfluß der Fluorsubstitution auf die Reaktivität kann mit der Fluorsubstitution bei den Methanen verglichen werden, daher werden die Reaktionen des $\text{NH}(a, v=0,1)$ mit $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}$, $1,1\text{-C}_2\text{H}_2\text{F}_2$ und C_2HF_3 ebenfalls untersucht.

Bei allen Reaktionen ist untersucht worden, inwieweit ein Einfluß der Schwingungsanregung im $\text{NH}(a)$ auf die Reaktionsdynamik feststellbar ist. Dies ist zum einen möglich über eine Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeiten der chemischen Reaktionskanäle durch die zusätzliche Schwingungsenergie, zum andern durch den Beitrag einer möglichen schnellen Schwingungsdesaktivierung des $\text{NH}(a, v=1)$ zu $\text{NH}(a, v=0)$.

Mit der vorliegenden Arbeit werden zahlreiche Systeme charakterisiert, über die in der Literatur keine Daten vorliegen. Insbesondere ist bei allen untersuchten Reaktionen ein Vergleich der Reaktivität des $\text{NH}(a, v=0)$ mit $\text{NH}(a, v=1)$ möglich.

Zum hochempfindlichen Nachweis der $\text{NH}(a)$ -Radikale fand die Methode der Laser-Induzierten Fluoreszenz Anwendung. Diese Methode eignet sich besonders gut, da mit ihr nicht nur die $\text{NH}(a)$ -Radikale in verschiedenen Schwingungszuständen nachgewiesen werden können, sondern auch $\text{NH}(X)$ -Radikale, deren Beobachtung als Produkt der physikalischen Desaktivierung wichtige Aussagen über den Verlauf einer Reaktion ermöglicht. Ebenso war mit dieser Methode der empfindliche Nachweis der Teilchen $\text{O}(^3\text{P})$, $\text{H}(^2\text{S})$, $\text{NH}_2(\tilde{X})$, $\text{OH}(X)$ und CF_2 möglich, die in verschiedenen Reaktionen als Reaktionsprodukte nachgewiesen werden.

Kapitel 2

Experimentelle Anordnung

2.1 Apparativer Aufbau

Die Experimente wurden in einer quasistatischen Photolysezelle durchgeführt, die schematisch in Abbildung 2.1 dargestellt ist. Die Apparatur setzt sich aus einer Reaktionszelle, den Lasersystemen und der Detektionsanordnung zusammen. In der Zelle, in die aus entgegengesetzten Richtungen der Photolyaselaser- und Nachweislasersstrahl kollinear eingekoppelt werden, wird $\text{NH}(a)$ photolytisch aus HN_3 erzeugt und, wie alle übrigen in dieser Arbeit detektierten Radikale auch, über die Methode der Laser-Induzierten-Fluoreszenz (LIF) nachgewiesen. Senkrecht zu den Laserstrahlen ist ein Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) angebracht, der mit einer vorgesetzten Sammeloptik das Fluoreszenzlicht detektiert. Die erhaltenen Fluoreszenz-Signale werden zwischengespeichert und computergesteuert weiterverarbeitet. Die für kinetische Messungen nötige Zeitauflösung wird durch Verzögerung des Nachweislasers relativ zum Photolyaselaser erreicht.

2.2 Fluoreszenzzelle

Die Fluoreszenzzelle besteht aus einem zylindrischen Stahlblock mit 70 mm Durchmesser und 250 mm Länge. Seitlich gegenüberliegend sind zur Vermeidung von Streulicht vakuumdicht zwei schwarz eloxierte, 380 mm lange Röhren angebracht, an deren Enden sich die Halterungen für die Eintrittsfenster (Durchmesser 50 mm, Dicke 1–2 mm, Suprasil 2, Fa. Heraeus) befinden, die, um diffusen Streulichteinfall zu minimieren, im Brewsterwinkel (etwa 56°) zur Laserstrahlrichtung geneigt sind.

Durch ein senkrecht zu den Laserstrahlengängen angebrachtes Fenster wurden die Fluo-

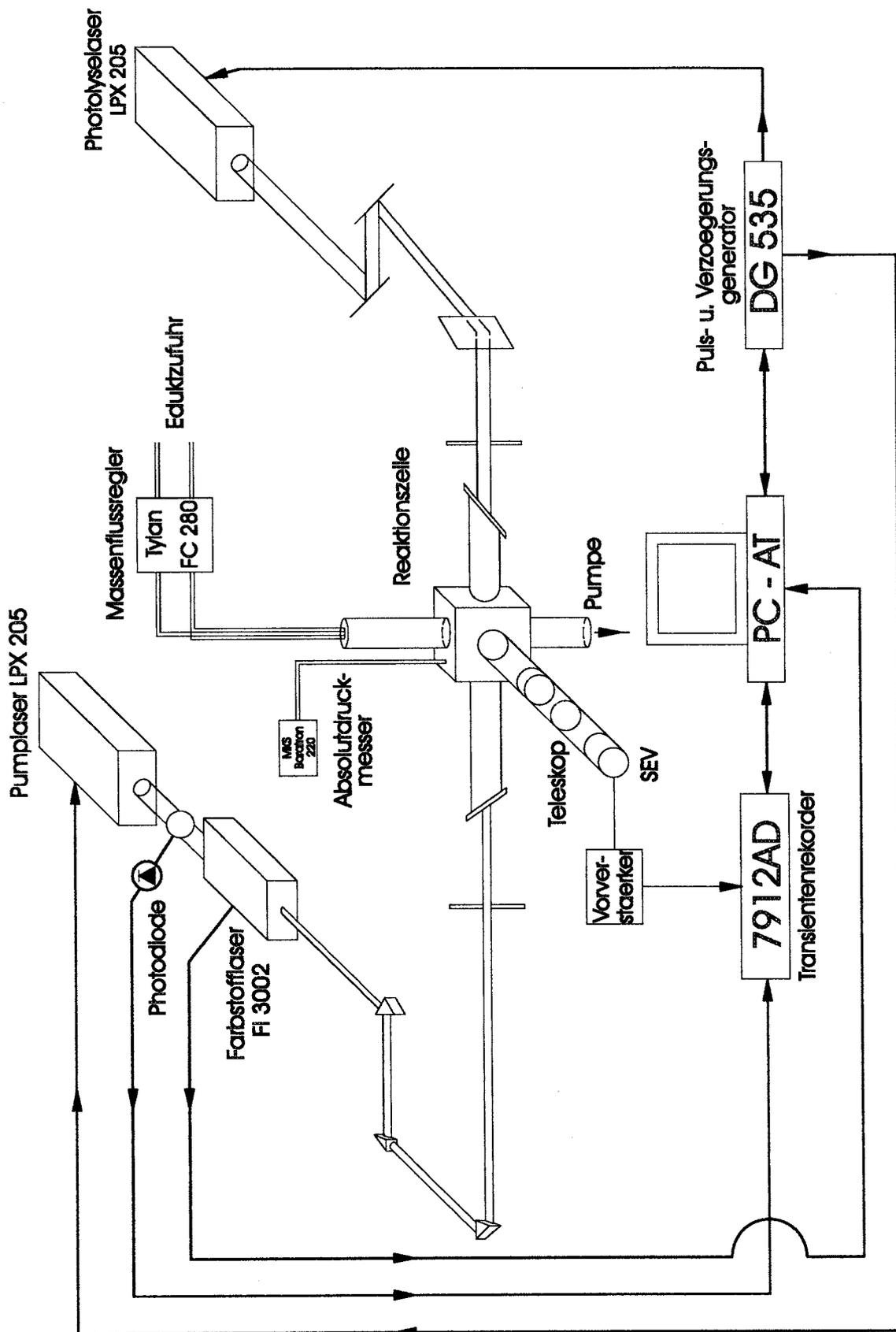


Abbildung 2.1: Quasistatische Photolysezelle.

reszenzsignale mit Hilfe eines SEV beobachtet. Zur Erhöhung der Lichtausbeute befindet sich vor dem SEV ein aus vier Linsen bestehendes justierbares Teleskopsystem. Zwischen Teleskop und SEV lassen sich Filter (Fa. *Schott*) einsetzen, um den relevanten Spektralbereich der Fluoreszenz vom Streulicht abzutrennen.

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit von Reaktionen dient ein speziell für die Meßzelle gebauter Heizeinsatz, der aus einem Edelstahlzylinder besteht, in dessen Innerem sich ein mit einem Thermocoax-Mantel umwickelter Kupferheizkörper befindet. Die Temperaturkontrolle erfolgt mit einem Pt 100-Widerstandsthermometer direkt am Kupferheizkörper. Eine hausgefertigte Regeleinheit gewährleistet eine konstante Temperatur bis hin zu 550 K mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1$ K.

Zur Untersuchung der Reaktion von $\text{NH}(a)$ mit $\text{O}_2(^1\Delta)$ wurde mit einem Edelstahlzylinder gearbeitet, der in der Mitte eine kreisrunde Öffnung mit einem Durchmesser von 20 mm besitzt, in die ein aus Quarzglas bestehender Reaktor eingeführt wurde. Damit konnte verhindert werden, daß der Reaktand sich an der Metalloberfläche des Heizeinsatzes zersetzt.

Die Gase wurden mit Hilfe von Massenflußreglern (Flow Controller FC 280 mit RO 701 FC Steuergerät, Fa. *Tylan*) dosiert und gelangten über Edelstahlwellschläuche (Fa. *Witzenmann*) oder, wie im Falle der $\text{O}_2(^1\Delta)$ -Messungen, über Glasleitungen in die Zelle. Es wurden Massenflußregler für die Bereiche von 1 bis 10 cm^3/min , 20 bis 200 cm^3/min , 50 bis 500 cm^3/min und 200 bis 2000 cm^3/min eingesetzt. Vor ihrer Verwendung wurden sie für das entsprechende Gas mit Hilfe eines Blasen-zählgerätes absolut geeicht. Die Gasflüsse von NO, HN_3 und Cl_2 wurden mit Feindosierventilen (Mikromite, Fa. *Hoke* und Nupro, Fa. *Whitey*) geregelt und über den Druckanstieg in einem bekannten Volumen bestimmt. Für H_2O wurde ein zweistufiger temperierter Sättiger verwendet. Ein durch den Sättiger geleiteter Heliumstrom wird entsprechend dem Dampfdruck mit H_2O gesättigt und gelangt über ein beheiztes Feindosierventil in die Meßzelle. Der H_2O -Partialfluß bestimmt sich dann aus dem H_2O -Dampfdruck, dem Gesamtdruck im Sättiger und dem Heliumstrom.

Die Flüsse und Drücke in der Zelle wurden so gewählt, daß die mittlere Strömungsgeschwindigkeit in der Zelle der Bedingung $v_{\text{str}} \geq 4$ cm/s gehorchte, so daß sich das Gas in dem Beobachtungsvolumen zwischen zwei Laserpulsen bei einer Wiederholungsfrequenz von 12 Hz vollständig austauschte und damit eine Anreicherung von Photolyseprodukten in der Zelle vermieden wurde.

Der Gesamtdruck in der Meßzelle wurde mit zwei Kondensatormessköpfen (Baratron 220, Fa. *MKS*) für die Bereiche 0–10 mbar und 1–100 mbar gemessen. Beide Meßköpfe wurden gegen ein McLeod-Manometer absolut geeicht. Die Druckeinstellung in der Meßzelle

erfolgte mit Hilfe von Federbalgeckventilen (Fa.*Leybold*) über die Regulierung der Saugleistung des Pumpensystems, das aus einer einstufigen 250 m³/h-Drehschieberpumpe (Trivac, Fa.*Leybold Heraeus*) mit vorgeschalteter Wälzkolbenpumpe (Ruvac, Fa.*Leybold Heraeus*) besteht. Die Messungen erfolgten im Druckbereich von 2 mbar bis 100 mbar.

2.3 Die Lasersysteme

Zur Photolyse von HN₃ wurde ein Exciplexlaser (LPX 205, Fa.*Lambda Physik*) verwendet, der bei $\lambda=248$ nm (Gasmischung KrF mit Neon als Buffergas) betrieben wurde. Der Exciplexlaser lieferte zwischen 200 und 400 mJ an Pulsenergie mit einer Pulsbreite von etwa 15 ns und einem 24 x 7 mm² großen Strahlprofil. Der Strahl wurde mit einem feinjustierbaren Linsensystem und mit Lochblenden verkleinert und homogenisiert und in die Fluoreszenzzelle gelenkt, wo die Energiedichte noch zwischen 15 und 150 mJ/cm² betrug.

Das Nachweislasersystem bestand aus einem mit einem Exciplexlaser gepumpten Farbstofflaser (LPX 205 und FL 3002, Fa.*Lambda Physik*). Der Exciplexlaser lieferte im Normalfall bei einer Pumpwellenlänge von $\lambda=308$ nm zwischen 200 und 320 mJ an Pulsenergie, die im Farbstofflaser je nach verwendetem Farbstoff in 2 bis 30 mJ sichtbaren Lichts umgewandelt wurden. Durch Abschwächer im Farbstofflaser kann die Pulsenergie verringert werden. Man erhält farbstoff- und wellenlängenabhängige Linienbreiten im Bereich von $0,15 \leq \Delta\nu/\text{cm}^{-1} \leq 0,40$ mit einer Pulsdauer von etwa 15 ns. Durch Frequenzverdopplung (Verdopplerkristalle FL 30 bzw. BBO I, Fa.*Lambda Physik*) ließ sich außerdem UV-Licht der Wellenlängen 226 nm, 243 nm und 308 nm mit einer Effizienz von 5–10 % bezogen auf die Fundamentale erzeugen.

Die Bestimmung der Pulsenergie erfolgt über einen pyroelektrischen Meßkopf (Fa.*Scientech*) mit der Empfindlichkeit 1 μJ .

2.4 Meßablauf und Signalauswertung

Die Messungen wurden computergesteuert (PC-AT) ausgeführt. Mit Hilfe einer GPIB-Interface-Karte (GURU, Fa.*Tektronix*) wurden der Farbstofflaser, ein Puls- und Verzögerungsgenerator (DG 535, Fa.*Stanford Instruments*) und ein Transientenrekorder (7912 AD, Fa.*Tektronix*) angesprochen. Der Pulsgenerator löste durch separate Steuerepulse die Hochspannungsentladungen in den Exciplexlasern aus. Durch zeitliche Verschiebung der Steuersignale konnte ein Zeitunterschied zwischen beiden Laserstrahlen eingestellt werden.

Die durch das Nachweislasersystem erzeugte Laser-Induzierte-Fluoreszenz wurde senkrecht zu den Laserstrahlen spektral integral mit einem SEV (R 955, Fa. *Hamamatsu*) beobachtet. Zwischen Zelle und SEV befand sich ein Linsensystem, das den Beobachtungswinkel in der Zelle vergrößerte. Außerdem konnten vor dem SEV zur Minimierung des Streulichts Filter (Fa. *Schott*) eingesetzt werden. Das SEV-Signal wurde anschließend mit einem Vorverstärker (Fa. *LeCroy*) vorverstärkt und im Transientenrekorder weiterverarbeitet.

Die Synchronisation zwischen Signalerzeugung (Nachweislaser) und Signalspeicherung (Transientenrekorder) erfolgte mittels einer Photodiode, die am Rande des Exciplexlaserstrahls des Nachweissystems angebracht war. Die zeitliche Abstimmung des erhaltenen Steuerpulses an die Meßeinstellungen erfolgte dabei durch geeignete Wahl der Länge der Verbindungskabel.

Im Transientenrekorder wurden bis zu 64 Signale intern gemittelt, anschließend vom Meßcomputer ausgelesen und das gemittelte Signal bei der Aufnahme von Konzentrations-Zeit-Profilen zeitlich integriert.

Durch zeitliche Verzögerung von Photolyse- zu Analysepulsen wurden aus den integrierten Fluoreszenzsignalen Konzentrations-Zeit-Profile erhalten. Zur Aufnahme von Spektren wurde die Verzögerungszeit zwischen den Laserpulsen fest eingestellt und der Farbstofflaser über den gewünschten Wellenlängenbereich durchgestimmt. Für Messungen, in denen das LIF-Signal Aussagen über eine Teilchenkonzentration ermöglichen sollte, genügte das zeitlich integrierte LIF-Signal nicht, da der Wert des Integrals von der Fluoreszenzlebensdauer des angeregten Teilchens und damit vom Gesamtdruck und der Gaszusammensetzung abhängt. In diesen Fällen wurden die Fluoreszenz-Zeit-Profile direkt aufgenommen, wobei die bei der gewünschten Verzögerungszeit erhaltenen Fluoreszenzsignale ohne zeitliche Integration aus dem Transientenrekorder ausgelesen wurden. Aus diesen zeitaufgelösten Signalen ließen sich die Amplituden bestimmen, die, unter der Voraussetzung, daß der LIF-Übergang gesättigt und die Signalhöhe damit unabhängig von der Energie des Nachweislasers ist, ein Maß für die Konzentration der zu messenden Spezies sind.

2.5 Verwendete Substanzen

Die verwendeten Substanzen und ihre Reinheiten sind in Tabelle 2.1 angegeben. Die aufgeführten Gase wurden ohne vorherige Reinigung eingesetzt. Nur bei den Experimenten zur Untersuchung der Reaktion zwischen $\text{NH}(\text{a})$ und $\text{O}_2(^1\Delta)$, bei denen Helium durch eine Mikrowellenentladung strömte, wurde es zuvor durch eine in flüssigen Stickstoff getauchte Überdruck-Kühlfalle geleitet und strömte unmittelbar vor der Entladung zusammen