

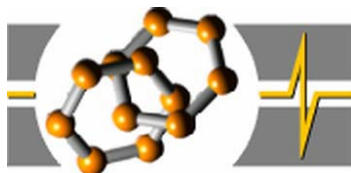


BME Vegyészmérnöki Kar

Néhány fluor- és karbonilvegyület légköri lebomlásának reakciókinetikai és fotokémiai vizsgálata

Doktori értekezés

Kovács Gergely



MTA KK, Szerkezeti Kémiai Intézet, Reakciókinetikai Osztály

Budapest, 2006

Témavezető: Dóbé Sándor tudományos osztályvezető, a kémiai
tudomány doktora

TARTALOMJEGYZÉK

1. BEVEZETÉS.....	5
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	9
2.1 A légkör és kémiájának rövid bemutatása.....	9
2.2 Fluorvegyületek légkörkémiája	10
2.2.1 <i>A freon-probléma.....</i>	10
2.2.2 <i>Fluoralkoholok és CH₃C(O)F reakciója hidroxilgyökkel.....</i>	12
2.3 Az aceton légköri jelentősége	14
2.3.1 <i>Az aceton légköri előfordulása</i>	14
2.3.2 <i>Az aceton és az metil-etil-keton reakciója hidroxilgyökkel.....</i>	15
2.3.3 <i>Az aceton légköri fotokémiája</i>	16
3. KÍSÉRLETI MÓDSZEREK	22
3.1 Lézerfotolízis – rezonancia-fluoreszcencia technika (LF/RF).....	22
3.1.1 <i>Rezonancia-fluoreszcenciás koncentrációmérés</i>	24
3.1.2 <i>A hidroxilgyök előállítása.....</i>	26
3.1.3 <i>Detektálás és jelfeldolgozás.....</i>	29
3.2 Gyorsáramlásos kinetikai technika (DF)	29
3.3 Lézer-fotolízis – tranziens-abszorpció (LF/TA)	31
3.4 Lézerfotolízis gázkromatográfiás elemzésekkel összekapcsolva (LF/GC technika)	33
3.4.1 <i>A gázkromatográfiás analízis</i>	34
3.4.2 <i>Az energiamérés</i>	36
3.4.3 <i>NO₂-aktinometria.....</i>	37
3.5 Felhasznált anyagok.....	38
4. A KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK BEMUTATÁSA ÉS ÉRTÉKELÉSE	40
4.1 Hidroxilgyök-reakciók vizsgálata.....	40
4.1.1 <i>Pszeudo-elsőrendű kinetika</i>	40
4.1.2 <i>Etanol, 2,2-difluoretanol és 2,2,2-trifluoretanol reakciója hidroxilgyökkel.....</i>	41
4.1.3 <i>Az (1-3) reakciók sebességi együtthatójának összehasonlítása az irodalmi értékekkel.....</i>	48
4.1.4 <i>Acetil-fluorid reakciója hidroxilgyökkel.....</i>	50
4.1.5 <i>Az metil-etil-keton reakciója hidroxilgyökkel</i>	53
4.1.6 <i>Molekulaszerkezet és reaktivitás kapcsolatának vizsgálata</i>	57
4.2 Az aceton légköri fotokémiájának laboratóriumi vizsgálata	61
4.2.1 <i>A fogyási kvantumhatásfok kiszámítása LF/GC kísérletekből</i>	61
4.2.2 <i>Az aceton UV elnyelési spektruma.....</i>	63
4.2.3 <i>Az aceton fotobomlási kvantumhatásfokának meghatározása.....</i>	65
4.2.4 <i>Aktinometriás ellenőrző mérések.....</i>	69
4.2.5 <i>Az aceton 308 nm-es fotolízisének kísérleti vizsgálata légköri körülmények között</i>	71
4.2.6 <i>Az aceton fogyási kvantumhatásfokának függése a puffergáz minőségétől.....</i>	74
4.2.7 <i>A vízgőz hatása az aceton fotolízisére</i>	75
4.2.8 <i>A kvantumhatásfokok összehasonlítása irodalmi adatokkal.....</i>	77
4.2.9 <i>Az aceton fotodisszociációjának mechanizmusa.....</i>	81
4.2.10 <i>Az acetilgyök reakciója O₂-vel.....</i>	85
4.2.11 <i>Acetilgyök reakciója hidrogén-bromiddal</i>	88
4.2.12 <i>Az acetilgyök képződési entalpiája, az aceton fotobomlásának határhullámhossza</i>	91

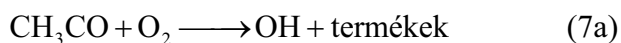
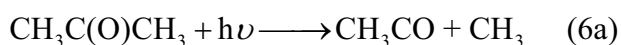
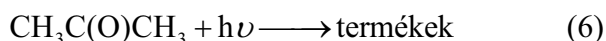
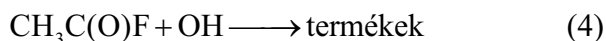
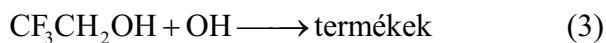
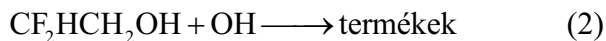
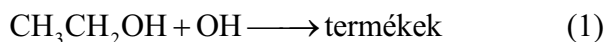
5. AZ EREDMÉNYEK LÉGKÖRKÉMIAI VONATKOZÁSAI	95
5.1 A 2,2-difluoretanol és a 2,2,2-trifluoretanol hatása a légkörre	95
5.2 Az acetyl-fluorid légköri szerepe	97
5.3 Az aceton szerepe a felső troposzféra kémiájában.....	98
6. ÖSSZEFOGLALÁS	102
IRODALOMJEGYZÉK	107
FÜGGELÉK.....	113
TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEK JEGYZÉKE.....	116
TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEK	121

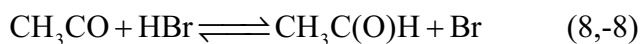
1. BEVEZETÉS

Az emberiséget talán legjobban veszélyeztető két környezeti probléma – a földi életet védő ózonréteg elvékonyodása és a világméretű felmelegedés – a légkör megváltozott összetételének következménye. A légkörben megfigyelhető változások összetett kémiai és fotokémiai folyamatok, melyek elemi lépésekből épülnek föl. Ezért a légkörkémiaili folyamatok megértésének kulcsa az elemi folyamatok tanulmányozása. Az atmoszférában lezajló komplex folyamatok számítógépes modellek alkalmazásával vizsgálhatók, amelyek megbízhatóságát a betáplált reakciómechanizmuson túl a benne szereplő elemi reakciók – alapvetően kísérletileg meghatározott – kinetikai adatainak, és a szereplő fotobomlási folyamatok kvantumhatásfokának pontossága határozza meg. Doktori munkám során több olyan, alapkutatási szempontból érdekes elemi kémiai reakció és fotokémiai folyamat kísérleti vizsgálatát végeztem el, amelyeknek számottevő légkörkémiaili jelentősége van. Így tehát az elsősorban alapkutatási jellegű kísérletekből gyakorlati következtetések is levonhatók.

Nemzetközi egyezmények hatására világszerte betiltották a freonok gyártását és felhasználását, az ózonréteget károsító hatásuk miatt. A bemutatásra kerülő munkám egy részében a freonok helyettesítésére javasolt néhány fluorvegyület legfontosabb légköri lebomlási reakcióival foglalkozom. Emellett, mivel az atmoszférában meglepően nagy koncentrációban fordul elő az acetone, doktori munkám fotokémiai része az acetone légköri lebomlásának egyik legfontosabb iniciálási lépésével, az acetone fotolízisének laboratóriumi kutatásával foglalkozik.

A következő reakciók kinetikai ill. fotokémiai vizsgálatát végeztem el:





A tanulmányozott reakciókat két csoportba soroltam. Az első csoportba légkörkémiailag is fontos molekulák hidroxilgyökökkel végbemenő reakciói (1-5) tartoznak. Ezek a reakciók kivétel nélkül hidrogénatom-lehasítással mennek végbe, a folyamatokban szerves szabadgyök és H₂O keletkezik. A második csoportot az acetone fotolízise (6) és a fotolízisnél keletkező acetylgyök (CH₃CO), légkörkémiailag, reakciókinetikai és termokémiai szempontból fontos reakciói (7-8) alkotják.

Az etanol, a 2,2-difluoretanol és a 2,2,2-trifluoretanol hidroxilgyökökkel lejátszódó bruttó reakcióinak (1-3) sebességi együtthatóját (k_1 , k_2 és k_3) szobahőmérsékleten határoztam meg. A fluoralkoholoknak komoly gyakorlati jelentőséget ad, hogy az utóbbi években, mint freonhelyettesítők kerültek előtérbe. A kinetikai eredmények felhasználásával meghatároztam a vizsgált fluoralkoholok légköri élettartamát (τ), saját eredményeim és irodalmi adatok felhasználásával értelmeztem a fluorsubsztitúció hatását a reaktivásra.

A szerves molekulák légköri oxidációjához különböző karbonilvegyületek keletkeznek lebomlási köztiterméként, amelyek főként OH-reakciókban vagy fotokémiai úton reagálnak tovább. Az acetyl-fluorid a szintén freonhelyettesítő 1,1-difluoretán (HFC-152a) atmoszférikus degradációjához keletkezik. Meghatároztam a (4) reakció sebességi együtthatóját (k_4), amely kutatásaimat megelőzően nem volt ismert. Az metil-etyl-keeton (2-butanon) a légkörben viszonylag nagy koncentrációban előforduló szerves anyag [Singh 2004], így OH-gyökkel lejátszódó reakciójának számottevő légkörkémiailag szerepe van. A kinetikai irodalomban k_5 értékét ezideig kevesen és csak fotolitikus rendszerben határozták meg, így a reakció termikus (gyorsáramlásos) rendszerben történő vizsgálata mellett döntöttem.

Az acetone a metán és a metanol után a harmadik leggyakoribb szerves anyag az atmoszférában [Singh 1995]; jellemző koncentrációja a szabad troposzférában 500–1000 ppt. Fotolízise a troposzférára jellemző viszonylag nagy hullámhosszakon ($\lambda > 300$ nm) is végbemegy. Ilyen okok miatt az acetone fotolízisének kvantumhatásfoka (Φ_6), annak nyomás- és hőmérsékletfüggése a légkörkémiailag modellek rendkívül fontos paramétere. Légköri körülményeknél azonban csak nagyon kevés kvantumhatásfok meghatározás történt, ráadásul az irodalmi adatok nagymértékben ellentmondanak egymásnak [Gierczak 1998], [Blitz 2004]. A (6) fotokémiai reakció vizsgálatával célom az acetone fogyási kvantumhatásfokának meghatározása volt a troposzférára jellemző körülmények között. Ezen túlmenően olyan

kísérleteket is végeztem, amelyekből a fotobomlás molekuláris mechanizmusára következtethetünk.

Az acetilgyök oxigénmolekulával végbemenő reakciójának vizsgálatakor céloom nem a reakció sebességi együtthatójának meghatározása, hanem a hidroxilgyökképző (7a) reakciócsatorna létezésének igazolása, és elágazási arányának ($\Gamma_{7a} = k_{7a} / k_7$) megadása volt. A (7a) reakciót ugyanis az acetilgyök érzékeny detektálására javasolták [Blitz 2002], sőt segítségével az aceton fotodisszociációja is tanulmányozható [Blitz 2004].

Kutatásaim megkezdésekor nem volt kellő pontossággal ismert az acetilgyök moláris standard képződési entalpiája, $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CH}_3\text{CO})$ [Simões 1996], amelyet doktori munkámban az úgynevezett „brómozási kinetikai módszer” [Berkowitz 1994] alkalmazásával, a (8,-8) reakció kinetikai vizsgálata útján határoztam meg.

Kísérleti munkám nagy részét a reakciókinetika korszerű, úgynevezett „direkt” kinetikai módszereinek alkalmazásával végeztem. Ekkor a reakcióban elreagáló vagy keletkező atomok ill. szabadgyökök – esetemben OH- és CH_3CO -gyök – koncentrációját követjük nyomon az elemi reakciólépés által meghatározott „valós” (μs - ms) időskálán. Az adott reakció kísérleti vizsgálatára igyekeztem a feladatnak legmegfelelőbb technikát választani, így alkalmaztam az egymást kiegészítő impulzuslézer-fotolízis (LF) és gyorsáramlásos (DF) direkt kinetikai módszereket, valamint a gázkromatográfiás (GC) eljárásokat is.

Értekezésemben a rövid irodalmi áttekintés után bemutatom a kísérleti technikákat. Részletesen mutatom be azokat a módszereket és kísérleti berendezéseket, amelyek kidolgozását, továbbfejlesztését főként magam végeztem el, míg a készen rendelkezésemre álló rendszereket csak röviden ismertetem. A kísérleti eredményeket az előbbieken leírt csoportosításban – (1-5) és (6-8) reakciók – mutatom be. Az egyes reakciókra kapott kísérleti adatok bemutatása után közvetlenül tárgyalom az általam meghatározott kinetikai paraméterek és kvantumhatásfokok összehasonlítását az irodalommal, ezután kerül sor az eredmények diszkussziójára. Végül külön fejezetben ismertetem az eredményeim légkörkémiaili vonatkozásait.

Értekezésemben az atomok és szabadgyökök képleteiben, a reakciókinetikai irodalomban kialakult gyakorlatnak megfelelően, elhagytam a párosítatlan elektronok ponttal való jelölését. A gáznyomásokat *mbar* egységben (szobahőmérsékletre vonatkoztatva); a koncentrációkat *molekula cm⁻³*-ben (*cm⁻³*) adom meg. A mérési eredményeket, ha nincs egyéb

megjegyzés, 1σ hibával adom meg, ami minden esetben csak statisztikus hibát jelent és nem tartalmazza ez esetleges rendszeres hibákat.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1 A légkör és kémiájának rövid bemutatása

Földünk légköre főként nitrogénből (78%), oxigénből (21%) és argonból (1%) áll, e gázok eloszlása homogén és koncentrációja a földtörténeti időskálán állandó. Mennyiségét tekintve a vízgőz a következő leggyakoribb anyag az atmoszférában, főként az alsó légkörben fordul elő igen változó, néhol 3%-os, koncentrációban is. A többi gázhalmazállapotú összetevő összesen jóval kevesebb, mint 1%-ban van jelen, mégis döntő szerepük van a Föld energiamérlegében és a légkör kémiai tulajdonságaiban. Mára több ezernyi, kis koncentrációban előforduló gázt azonosítottak, egészen a ppt¹ koncentrációtartományig [Seinfeld 1997].

A Földet érő napsugárzás ~50%-át a földfelszín nyeli el. A kisugárzott hő alulról fűti az atmoszférát, így a magasság növekedésével a hőmérséklet csökken. A hőmérsékletcsökkenés 10-15 km magasságig tart, ez a réteg a troposzféra. E fölött, a tropopauzában, a hőmérséklet hőtermelő kémiai reakciók következtében növekedni kezd. Innen számítjuk a sztratoszférát egészen 45-55 km magasságig. Kémiai szempontból a troposzférának és a sztratoszférának van igazán jelentősége. Noha a troposzféra az atmoszféra vastagságának csak egy kis hányadát teszi ki, mégis ez tartalmazza a légkör teljes tömegének ~80%-át. Itt játszódnak le az időjárási jelenségek és a szennyezők kibocsátása is ide történik. A természetes eredetű és antropogén szennyezők gyorsan feljutnak a troposzféra magasabb rétegeibe, de a hőmérsékleti inverzió a tropopauzában megfékezi a konvekciót, így nagyrészt megakadályozza a sztratoszféra elszennyeződését.

A troposzférában a szennyezők kémiai oxidációval bomlanak le. Ennek első, sebesség-meghatározó lépése egy hidroxilgyökkel lejátszódó reakció, vagy a molekula fotolízise. Mindkét folyamatban reaktív szabadgyök, illetve szabadgyökök keletkeznek, amelyek azután gyors reakciósorban továbbreagálnak. A légkörkémia kulcsszereplője, az atmoszféra messze legjelentősebb oxidáló ágense a hidroxilgyök. Ezt különlegesen nagy reakcióképessége és az okozza, hogy az oxidációs lebomlás láncreakcióiban újraképződik. A nem fotolizálódó molekulák légköri élettartamát döntően az OH-val végbemenő reakciójuk sebessége, e reakciók hőmérséklet- és nyomásfüggése határozza meg. Vannak molekulák, amelyek a troposzférát érő, viszonylag hosszú hullámhosszú fény hatására is disszociálnak. Ezek légköri

¹ ppt: $2,46 \cdot 10^7$ molekula cm^{-3} , a ppb ill. a ppm ennek ezer ill. milliószorosa ($T = 298 \text{ K}$ és $p = 1 \text{ bar}$)

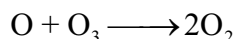
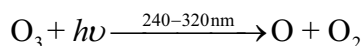
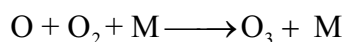
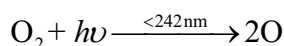
élettartamára a fotolízisük sebessége is hatással van. A fotolízis sebessége függ a molekula abszorpciós keresztmetszetétől (σ) és attól, hogy az elnyelt foton milyen valószínűséggel okoz fotobomlást. Ezt a kvantumhatásfok (Φ) jellemzi. A kvantumhatásfok definíció szerint a fotokémiai vagy fotofizikai folyamat sebessége osztva a fényelnyelés sebességével. A bomlási kvantumhatásfok így praktikusán azt adja meg, hogy az elnyelt fotonok mekkora hányada okoz fotodisszociációt. A kis szénatomszámú poláros molekulák légköri élettartamában a kimosódás is szerepet játszhat, amennyiben a csapadékba és a felhőkbe való beoldódásuk sebessége összemérhető a gázfázisú lebontó folyamatok sebességével.

Földünk éghajlata változik, a világméretű felmelegedés ma már bizonyított. Kérdéses, hogy a felmelegedés mennyiben természetes és mennyiben az ember által előidézett folyamatok eredménye. Az mindenesetre tény, hogy az üvegházhatású gázok közül a széndioxid mennyisége a légkörben az ipari forradalom óta ~35%-kal nőtt, a metán koncentrációja pedig 2,5-szeresére emelkedett [WMO 2002]. Az üvegházhatású gázok a felszín infravörös kisugárzását elnyelik, és részben visszasugározzák a földfelszín irányába. Az üvegházhatás természetes jelenség, az atmoszféra víz- és széndioxid tartalma nélkül a felszín hőmérséklete ~40 K-val alacsonyabb lenne. Az üvegházhatású gázok légköri koncentrációjának emelkedése azonban növeli a visszasugárzott teljesítményt, ami felmelegedést okoz. A légkör melegedése hatással van a légkör kémiai folyamataira, a kémiai folyamatok pedig visszahatnak a Föld éghajlatára. A széndioxidon kívül az egyéb üvegházhatású gázok (CH_4 , O_3 , N_2O stb.) légköri élettartamát, és az úgynevezett másodlagos szennyezők (peroxiacetil-nitrát, karbonilvegyületek) keletkezését gázfázisú kémiai folyamatok határozzák meg elsősorban. Szerepet játszanak azonban heterogén folyamatok is; a Nap sugárzását visszaverő, ezáltal hűtő hatású, aeroszolkok optikai tulajdonságait kémiai természetük szabja meg és légköri átalakulásukat is kémia folyamatok vezérlik [Ravishankara 2005]. A légkör kémiai folyamatainak és a folyamatok közti összefüggések megértése kulcsszerepet játszik abban, hogy a melegedő éghajlat jelenlegi állapotát leírjuk, és jövőbeni állapotát előrejelezzük.

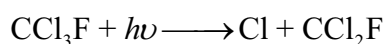
2.2 Fluorvegyületek légkörkémiája

2.2.1 A freon-probléma

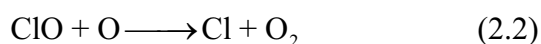
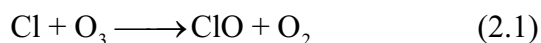
A sztratoszférában található a légköri ózon ~90%-a, ami a Nap rövid hullámhosszú sugárzásának elnyelésével lehetővé teszi a földi életet. A sztratoszférában, a troposzférával ellentétben, fotokémiai folyamatok dominálnak, melyek közül legfontosabb az ózonciklus:



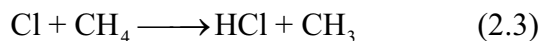
Fenti négy reakció alkotja az úgynevezett Chapman-mechanizmust, ezek a reakciók alakítják ki az ózon dinamikus egyensúlyát a sztratoszférában. A 20. század második felétől intenzíven gyártották a hűtőszekrények, légkondicionálók hűtőközegéül szolgáló freonokat (CFC-k, klór-fluor szénhidrogének). A freonok kémiaailag inaktívak a troposzférában, légköri élettartamuk nagy, így egy részük feljut a sztratoszférába. A sztratoszférában a rövid hullámhosszú napfény hatására fotolizálódnak és klóratom szabadul fel belőlük:



A klóratom katalitikus ózonbontó ciklusban vesz részt:



A (2.1) és (2.2) reakciók mindaddig lejátszódnak, míg a Cl-atom vagy a ClO-gyök más molekulával nem reagál el. Ekkor egy olyan „tárolómolekula” keletkezik, amely inaktív anyagként tartalmazza a Cl-t, például:



Ez az oka annak, hogy a halogénatomok közül csak a klór és a bróm vesz részt az ózonbontásban. A náluk sokkal reaktívabb fluoratom ugyanis a (2.3) típusú reakciókban nagyságrendekkel gyorsabban inaktívvá válik.

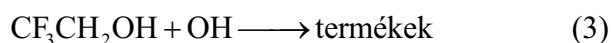
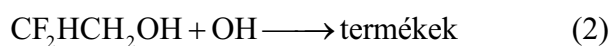
A Montreali Egyezmény (1987) és későbbi kiegészítései alapján mára világszerte beszüntették a CFC-k gyártását és felhasználását [WMO 2002]. A hasonló műszaki paraméterekkel rendelkező, de hidrogénatomot is tartalmazó HCFC-k voltak a CFC-k első helyettesítői. Ezek légköri élettartama a troposzférában a lehasítható hidrogénatomjuk következtében rövidebb, mint a CFC-ké, így azoknál kisebb az ózonzfogyasztó potenciáljuk. A HCFC-k felhasználását a nemzetközi egyezmények 2030-ig engedélyezik, de az EU-s szabályozás ennél szigorúbb és 2015-ös határidőt szab meg. Mára a legfontosabb freonhelyettesítőkké a HFC vegyületek váltak. A HFC-k csak hidrogén- és fluoratomot tartalmazó szénhidrogének, így gyakorlatilag nem károsítják az ózonréteget. A halogénezett szénhidrogének, köztük a HFC-k is, viszonylag kis légköri koncentrációjuk ellenére jelentős üvegházhatású gázok. Ennek oka egyrészt, hogy fajlagos visszasugárzási teljesítményük 3-4

nagyságrenddel nagyobb, mint a széndioxidé, másrészt nagy a légköri élettartamuk [WMO 2002]. A légkörben legnagyobb koncentrációban előforduló HFC molekula, a CHF₃ élettartama például 270 év [Schmoltner 1993].

2.2.2 Fluoralkoholok és CH₃C(O)F reakciója hidroxilgyökkel

Az utóbbi időben a fluoralkoholok kerültek előtérbe freonhelyettesítőként, főleg hűtőközegként és oldószerként történő felhasználásra [Rajakumar 2005]. Az OH-csoport beépítése a HFC molekulába nagyobb reaktivitást, ezáltal rövidebb légköri élettartamot eredményez. A fluoralkoholok légköri élettartamát főleg az OH-gyökkel lejátszódó reakciójuk sebessége határozza meg [Tokuhashi 1999], [Sellevåg 2004], [Hurley 2004].

Kísérleteim célja a



reakciók bruttó sebességi együtthatójának meghatározása volt. Ezek a reakciók légköri jelentőségükön túl alapkutatási szempontból is érdekesek. Az etanol + OH (1) reakció három lehetséges reakcióúton mehet végbe, azonban kísérletileg is bizonyított, hogy a hidrogénlehasítás főleg a metilén-csoportról történik, a reakció fő terméke a CH₃CHOH szabadgyök [Jimenez 2003]. A kísérletek eredménye így arra is választ ad, hogy mennyire lassul le az etanol reakciója az elektrofil hidroxilgyökkel, ha az etanol 2-es C-atomján a hidrogéneket elektronszívó fluoratomokra cseréljük.

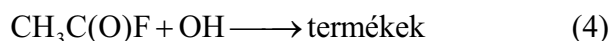
Tokuhashi és munkatársai freonhelyettesítő fluoralkoholok, köztük a 2,2,2-trifluoretanol, hidroxilgyökkel lejátszódó reakciójának (3) kinetikáját tanulmányozták [Tokuhashi 1999]. Kísérleti munkájukat direkt kinetikai módszerek alkalmazásával végezték. A rendszeres hibák elkerülésére a japán kutatók három különböző direkt módszert is használtak kísérleteikben. Ebből kettőben a hidroxilgyököt fotolitikus úton állították elő, az OH-gyökforrást és fluoralkoholt tartalmazó gázelegyenben. Fotolizáló fényforrásként 193 nm-es exciplex impulzuslézert, ill. rövid villanásidejű Xe villanólámpát használtak (FF). Ezeken kívül a gyorsáramlásos technikát is alkalmazták, amelyben az OH-gyököt termikus reakcióban, a trifluoretanoltól térben elkülönítve, állították elő. A hidroxilgyök azután egy áramlási cső belsejében keveredett el a reaktánsal és a reakció a gyors gázáramban játszódott le. Tokuhashi és munkatársai a hidroxilgyök koncentrációját mindhárom technika esetében nagy érzékenységű lézerindukált-fluoreszcenciás (LIF) detektálással mérték.

Sellevåg és munkatársai a 2-fluoretanol, 2,2-difluoretanol és a 2,2,2-trifluoretanol léghőri lebomlását tanulmányozták laboratóriumi kísérletekkel, amelynek során meghatározták az OH-gyökkel végbemenő reakciók sebességi együtthatóját is [Sellevåg 2004]. Kísérleteikben a versengő reakciók sebességének összehasonlításán alapuló módszert (RR) használták. Ezen eljárásban a vizsgált reakció és egy ismert sebességű viszonyítási reakció sebességének arányát határozzák meg, a stabil kiindulási anyagok fogyási-, vagy a stabil végtermékek keletkezési sebessége alapján. Sellevåg és szerzőtársai a fluoralkohol reaktánsok koncentrációját követték nyomon Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópiával (FTIR) a reakcióidő függvényében. Kísérleti eredményeiket, egyéb paraméterekkel együtt, felhasználták egy háromdimenziós léghőri modellben, amely alapján megadták a vizsgált vegyületek léghőri koncentráció-eloszlását és élettartamát.

Hurley és munkatársai az $F(CF_2)_nCH_2OH$ típusú vegyületek OH-gyökkel lejátszódó reakcióját vizsgálták léghőri viszonyok közt [Hurley 2004]. Ők is relatív technikát alkalmaztak és a reaktánsok fogyását FTIR-spektroszkópiával határozták meg, hasonlóan az előzőekben idézett munkához [Sellevåg 2004]. Megállapításuk szerint $n = 1-4$ esetén az $F(CF_2)_nCH_2OH + OH$ reakciók sebességében nincs különbség, azaz az $F(CF_2)_n$ -csoport hossza nem befolyásolja a molekula reaktivitását. Az általuk megállapított sebességi együttható jól egyezik a $CF_3CH_2OH + OH$ reakcióra korábban mért értékekkel.

Közleményünk megjelenése előtt [Kovács 2006], a (3) reakcióra csak két sebességi együtthatót közöltek az irodalomban direkt kinetikai mérésekből [Wallington 1988] és [Tokuhashi 1999], míg a (2) reakcióra egyáltalán nem állt ilyen adat rendelkezésre.

A különböző vegyületek léghőrire gyakorolt hatásának megállapításakor foglalkoznunk kell azzal a kérdéssel, hogy mi keletkezik a vegyület léghőri lebomlásakor. Ez egyaránt fontos a vegyület környezeti hatásának és léghőrkémiai szerepének megítélése szempontjából. Előfordulhat, hogy a lebomlási közti- vagy végtermékek élettartama hosszabb, mint az eredeti molekuláé, vagy éppen ellenkezőleg, jóval rövidebb, mivel fotolizálódhatnak is. Általánosságban elmondható, hogy a szerves anyagok léghőri oxidációjakor köztiterméként viszonylag stabilis karbonilvegyületek keletkeznek. Később látni fogjuk, hogy például a propán és sok más szénhidrogén léghőri oxidációjakor acetone keletkezik köztiterméként. Az acetyl-fluorid a HFC-152a (CH_3CHF_2) freonhelyettesítő anyag lebomlásának köztiterméke [Taketani 2005]. A HFC-152a az öt legnagyobb mennyiségben előállított HFC anyagok egyike, aeroszol hajtógázként és habosítógázként használják fel [WMO 2002].



A (4) reakció sebességi együtthatójára nem található adat a kinetikai irodalomban. Másrészt viszont osztályunkon a korábbi években vizsgálták számos szubsztituált karbonilvegyület hidroxilgyökkel lejátszódó reakcióját. Az acetyl-fluorid is ilyen vegyület, így a $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{F} + \text{OH}$ reakció tanulmányozásán keresztül további információt kaphatunk a karbonilvegyületek szerkezetének és reaktivitásának kapcsolatáról. Osztályunk korábbi munkái közül kiemelem az acetaldehid és alkil- valamint halogénszubsztituált származékai [Dóbbé 1989], az acetone [Vasvári 2001], [Farkas 2005] és különböző hangyasav észterek [Szilágyi 2004] OH-gyökkel végbemenő reakciójának kinetikai vizsgálatát.

2.3 Az acetone légköri jelentősége

2.3.1 Az acetone légköri előfordulása

Az acetone, a metán és a metanol után a harmadik legnagyobb mennyiségben előforduló szerves anyag a légkörben. Ez a meglepő felismerés mindössze 10 éve született, ugyanis korábban nem álltak rendelkezésre olyan érzékeny analitikai módszerek, amivel a szennyeztelen légkörben mérni tudták volna az oxigéntartalmú szerves anyagok koncentrációját. Nem végeztek továbbá a Föld légkörének egészére kiterjedően jellemző helyszíni méréseket. Az 1995-ös csendes-óceáni [Singh 1995] és az azt követő helyszíni mérések eredményei alapján megállapítható, hogy az acetone átlagos koncentrációja a világtengerek fölött ~0,5 ppb, míg a kontinensek fölötti szennyeztelen levegőben 1,5–3 ppb [Lewis 2005]. Viszonylag nagy koncentrációja miatt az acetone légköri szerepe jelentős. A felső troposzférában, ahol a víz koncentrációja kicsi, az acetone fotolízise a legjelentősebb HO_x -forrás (OH és HO_2) [Jaegle 2001]. Az acetone kulcsszereplője a felső troposzféra O_3 - és NO_x -ciklusainak is. Az acetone molekula oxidatív lebomlása során ugyanis több molekula ózon keletkezik, ill. a degradációs köztitermék acetylperoxilgyök és a nitrogén-dioxid reakciójában peroxiacetyl-nitrát (PAN) képződik, ami a legfontosabb NO_x tárolómolekula a légkörben [Jaegle 2001].

Az acetone légköri forrása $\sim 100 \text{ Tg}^2 \text{ év}^{-1}$, amiből a legjelentősebb tényező a szárazföldi vegetáció kibocsátása és a szénhidrogének légköri oxidációja [Singh 2004]. A legfontosabb szénhidrogének, amelyekből a légkörben acetone keletkezik, a propán, az *i*-bután, az *i*-pentán,

² teragramm: 10^{12} g.

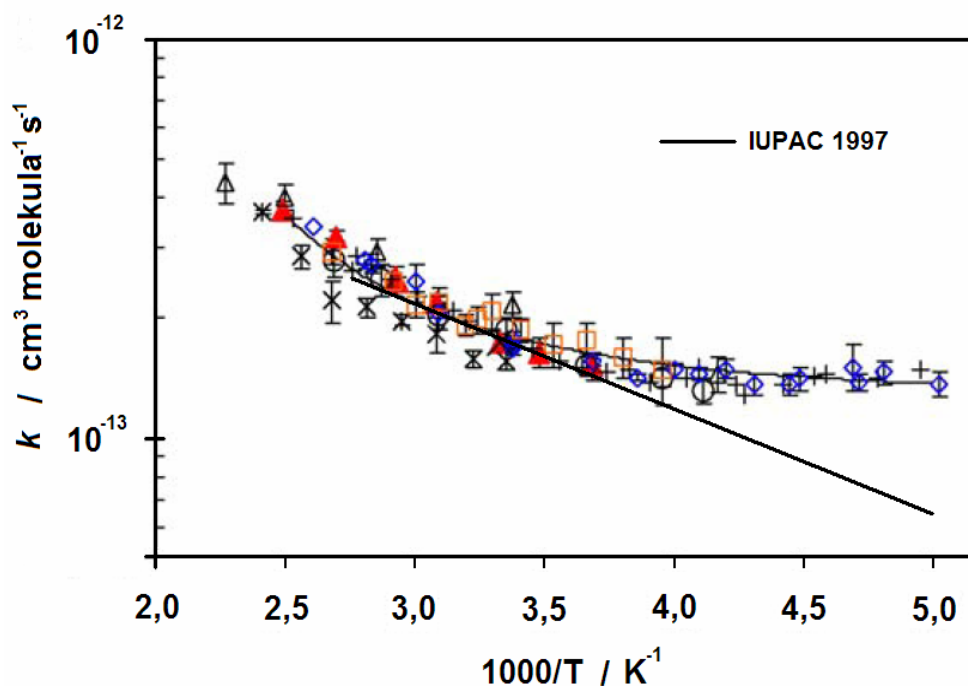
az izoprén, valamint a biológiai eredetű terpének és az α -pinén. A közvetlen antropogén kibocsátás a teljes emisszió mindössze 1-3%-a [Singh 2004].

Az acetón légköri élettartama mindössze ~ 14 nap. A legújabb mérési eredmények szerint az acetón legnagyobb része elnyelődik az óceánokban (48 Tg év^{-1}) egy kisebb hányada pedig a talajban (9 Tg év^{-1}) [Marandino 2005]. Homogén gázfázisban hidroxilgyökökkel lejátszódó reakcióban és fotólízis útján fogy el. Az acetón hidroxilgyök által iniciált oxidációs lebomlása a felszín közelében meghatározó. A magasság növekedésével, a növekvő intenzitású rövidebb hullámhosszú sugárzás következtében a fotobomlás kerül előtérbe [Blitz 2004].

2.3.2 Az acetón és az metil-etil-ketón reakciója hidroxilgyökkel

Felismerve az acetón légköri jelentőségét, az utóbbi 10 évben számos kísérleti és elméleti dolgozat jelent meg az acetón hidroxilgyökkel lejátszódó reakciójáról. Ezen kutatások eredményeként az acetón + OH reakció sebességi együtthatója szobahőmérsékleten az egyik legjobban ismert adat a kinetikai szakirodalomban. A kutatások másik fontos eredménye, hogy független mérésekkel igazolták a reakció Arrhenius összefüggéstől eltérő viselkedését. Ezt a jelenséget a 2.1 ábrán mutatom be, egy 2005-ben közölt dolgozat alapján [Davis 2005]. A különböző alakú jelölések különböző kutatócsoportok eredményeit jelentik, ami mutatja, hogy a szokatlan hőmérsékletfüggés ma már egyértelműen bizonyítottnak tekinthető (a korábbi munkák teljes hivatkozási listája megtalálható [Davis 2005]-ben).

1997-ig a reakció kinetikájáról csak egyetlen olyan közlemény állt rendelkezésre, amelyben abszolút kinetikai technikát alkalmaztak. Wallington és munkatársai villanófény fotólízis – rezonancia-fluoreszcencia módszerrel tanulmányozták, többek közt az acetón + OH reakció kinetikáját a 240–440 K hőmérséklettartományban [Wallington 1987]. A vizsgált legkisebb hőmérsékleten még nem tapasztaltak szokatlan hőmérsékletfüggést, így a reakciósebességet az Arrhenius-egyenlettel írták le. A Wallington és társszerzői által megadott kinetikai paramétereket az IUPAC kritikai adatgyűjteménye átvette, így annak ajánlásában, 1997-ben még ezek az adatok szerepeltek [Atkinson 1997]. A 2.1 ábrán feltüntettem az 1997-es IUPAC ajánlást is, annak illusztrálására, hogy alacsony hőmérsékleten mekkora eltérést okozott ez a tényleges értékektől. A korábbi légköri modellek nem számoltak tehát azzal, hogy az acetón + OH reakció sebessége $\sim 250 \text{ K}$ alatt gyakorlatilag nem csökken a hőmérséklet csökkenésével, így alulbecsülték a reakció légkörkémiai jelentőségét.



2.1 ábra. Az aceton + OH reakció szokatlan hőmérsékletfüggése a kísérleti eredmények alapján [Davis 2005]. Az $\ln(k)-1/T$ Arrhenius egyenes az IUPAC 1997-es ajánlása [Atkinson 1997].

Az metil-etil-keton (2-butanon, MEK) szintén nagy mennyiségben előforduló szerves anyag az atmoszférában, koncentrációját a Csendes-óceán fölött ~50 ppt-nek mérték [Singh 2004]. Osztályunk a SCOUT-O3 EU-s kutatási projekt keretében³ vállalta a MEK légkörkémiái, fotokémiai vizsgálatát, mert csak kevés ilyen információ áll rendelkezésre az irodalomban. A 2-butanon + OH reakciót eddig két esetben tanulmányozták abszolút kinetikai módszerrel és a vizsgált hőmérséklettartományban az Arrhenius összefüggést érvényesnek találták [Wallington 1987], [Le Calvé 1998].

2.3.3 Az aceton légköri fotokémiája

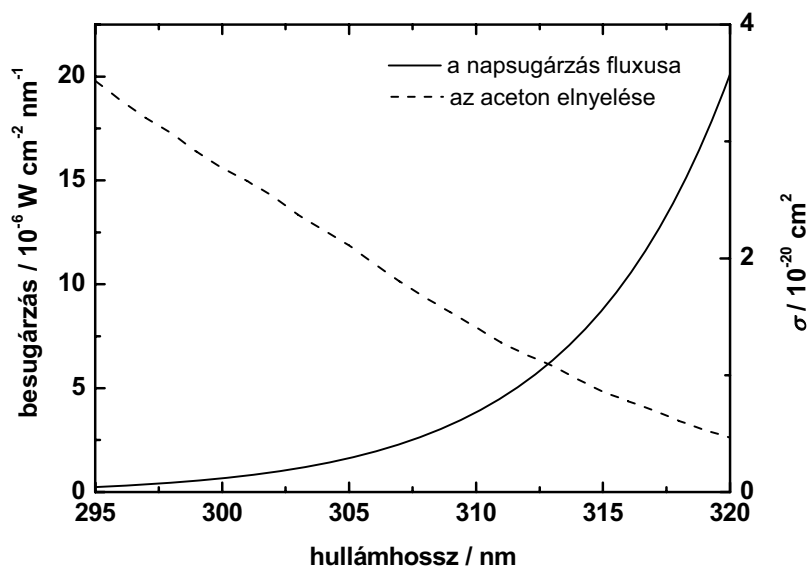
Az összes szerves molekula közül az aceton fotokémiáját vizsgálták a legkiterjedtebben. A kutatások nagy múltra tekintenek vissza, már 1956-ban átfogó tanulmányt jelentettek meg a témában, száz fölötti irodalmi hivatkozással [Noyes 1956].

Az alapállapotú (S_0) aceton molekula a fényelnyelést követően az első elektrongerjesztett szingulett állapotba (S_1) kerül. Az elektrongerjesztés az oxigénatom egyik

³ http://www.ozone-sec.ch.cam.ac.uk/scout_o3/

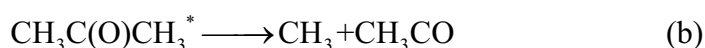
n nemkötő elektronjának a π^* lazító pályára történő átmenetével következik be. Ennek az $n-\pi^*$ átmenetnek egy széles, nem túl intenzív sáv felel meg az abszorpciós spektrumban a 220-330 nm tartományban, 280 nm körüli maximummal [Diau 2001]. Az S_1 gerjesztett acetone ns időskálán spinváltó átmenetben („intersystem crossing” folyamatban), triplett állapotba (T_1), vagy belső konverzióval vibrációs gerjesztett, „forró” alapállapotba (S_0^*) kerül. A fotodisszociáció mindhárom gerjesztett állapotból (S_1 , T_1 , S_0^*) bekövetkezhet, amelyek egymáshoz viszonyított aránya függ a hullámhossztól, a nyomástól és a hőmérséklettől, és amely folyamatok molekuláris mechanizmusának vizsgálata ma is intenzíven művelt kutatási terület kísérleti és elméleti módszerekkel egyaránt. A ketonokban a gerjesztést követően lejátszódó α -helyzetű C-C kötés hasadást a Nobel-díjas brit kémikus után Norrish I típusú reakciónak nevezzük. Acetoneból Norrish I reakcióban acetil- és metilgyökök keletkeznek (6a). A triplett állapotot a szingulettől a hosszabb időskálán lejátszódó ($\sim 30 \mu s$) foszforeszcencia emisszió ($T_1 \rightarrow S_0$) segítségével különböztethetjük meg, míg a megfigyelt fluoreszcencia ($S_1 \rightarrow S_0$) ennél nagyságrendekkel gyorsabb folyamat [Emrich 2000]. A fluoreszcencia kvantumhatásfoka kicsi, 0,002 körüli, következésképpen az S_1 gerjesztett állapotú acetone relaxációjában a nemsugárzásos folyamatok dominálnak [Diau 2001].

Az acetone légköri jelentőségét felismerve, új szempontok merültek fel fotokémiája kapcsán. Ilyen, légkörkémiailag fontos szempontok a troposzféra jellemző hosszabb hullámhosszak ($\lambda \geq 290 \text{ nm}$), az oxigénmolekula jelenléte nagy koncentrációban és az esetleges hőmérséklet- és nyomásfüggés a troposzféra jellemző tartományban ($\sim 220\text{--}320 \text{ K}$ ill. $\sim 100\text{--}1000 \text{ mbar}$). A 2.2 ábrán feltüntettem az acetone abszorpciós spektrumát és a napsugárzás fluxusát a 295-320 nm hullámhossztartományban. Ez az a tartomány, ahol a troposzférát érő besugárzás intenzitása már számottevő és az acetone fotokémiailag még aktív. A 2.2 ábráról megállapítható, hogy noha az acetone elnyelése rohamosan csökken nagyobb hullámhosszak felé haladva, ezt kompenzálja, sőt meghaladja a fényintenzitás növekedése, így a fotolízis sebessége nagy lehet. Hogy ténylegesen mekkora, azt a kvantumhatásfok szabja meg. A légkörben az acetone fotodisszociációjakor keletkező szabadgyökök gyors reakcióban peroxilgyökökké oxidálódnak, CH_3OO és $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$ keletkezik belőlük. Az acetone O_2 jelenlétében lezajló fotolízisének kísérleti vizsgálatára, a fotobomlás kvantumhatásfokának meghatározására, viszont csak korlátozott lehetőségek vannak, mivel a peroxilgyökök szelektív és érzékeny detektálására nem állnak rendelkezésre megfelelő módszerek. A peroxilgyökök és az oxigén molekula összetett reakciórendszert alkotnak, amely tucatnyi reakcióból áll [Roehl 1996], így a fotolízis stabil végtermékeinek elemzéséből sem tudunk pontos primer kvantumhatásfokot származtatni.



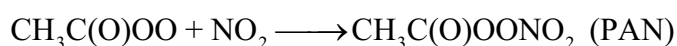
2.2 ábra. A napsugárzás fluxusa (földfelszínen, 30° É.sz. , június, 14h) és az aceton elnyelése (298 K).

Az Nemzeti Óceán- és Atmoszférakutató Intézet (NOAA, USA) kutatói 1998-ban fontos dolgot jelentettek meg az aceton légköri körülmények közt végbemenő fotokémiájáról [Gierczak 1998]. Ebben a munkájukban az aceton abszorpciós spektrumára és fogyási kvantumhatásfokára vonatkozó kísérleti eredményeiket közlik. Az aceton abszorpciós keresztmetszetét a 215–350 nm hullámhossz- és 235–298 K hőmérséklettartományban határozták meg. Méréseik szerint 300 nm-nél hosszabb hullámhosszakon a spektrum enyhén hőmérsékletfüggő, az aceton abszorpciós keresztmetszete csökken a hőmérséklet csökkenésével. Az abszorpciós spektrum hőmérsékletfüggéséről máig ez az egyetlen adat szerepel az irodalomban. Gierczak és munkatársai, egy korábbi munkájuk tapasztalatait felhasználva [Gierczak 1997], hatékony módszert dolgoztak ki, amellyel mérni tudták levegőben a fogyási kvantumhatásfokot. Módszerükben újszerű volt, hogy az aceton-koncentráció impulzuslézer-fotolízis hatására bekövetkező csökkenését határozták meg és ebből számoltak fogyási kvantumhatásfokot. 1-4 mbar acetont sugároztak be szintetikus levegőben, az elegy acetontartalmát gázkromatográfiás módszerrel mérték a fotolízis előtt, valamint ismert számú és energiájú lézerimpulzussal történő besugárzás után. Kilenc hullámhosszon határozták meg a kvantumhatásfok nyomásfüggését szobahőmérsékleten (298 K). Megállapították, hogy 248- és 266 nm hullámhosszakon a fogyási kvantumhatásfok értéke egységnyi, függetlenül a nyomástól, míg hosszabb hullámhosszon (282–337 nm) a Stern-Volmer összefüggést követi a fotobomlás nyomásfüggése. A Stern-Volmer mechanizmus a legegyszerűbb formában az alábbi összevont reakcióssal adható meg:



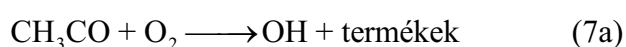
A nyomásfüggést a gerjesztett acetone fotodisszociációja és fizikai kioltása közti kompetíció okozza. Ezen mechanizmus alapján egyszerűen levezethető a $\Phi^{-1} = 1 + K_{SV} [\text{M}]$ összefüggés, azaz a bomlási kvantumhatásfok reciproka és a kioltó gáz koncentrációja ([M]) közt a K_{SV} Stern-Volmer állandóval jellemezhető lineáris összefüggés áll fenn. Gierczak és társszerzői 308 nm hullámhosszon vizsgálták a kvantumhatásfok hőmérsékletfüggését is [Gierczak 1998]. A 195–298 K tartományban végzett kísérleteik eredményéből azt a következtetést vonták le, hogy az acetone fogyási kvantumhatásfokának nincs hőmérsékletfüggése. A közölt eredmények javasolt értékeként hamarosan bekerültek az IUPAC légkörkémiiai adatgyűjteményébe [Atkinson 2005].

Emrich és Warneck szintén levegőben vizsgálták az acetone fotolízisét [Emrich 2000]. Az acetilgyök-képződés kvantumhatásfokát ($\varphi_{\text{CH}_3\text{CO}}$) határozták meg úgy, hogy az O_2 jelenlétében keletkező acetilperoxilgyököket peroxiacetil-nitrát formájában stabilizálták, majd gázkromatográfiásan mérték.



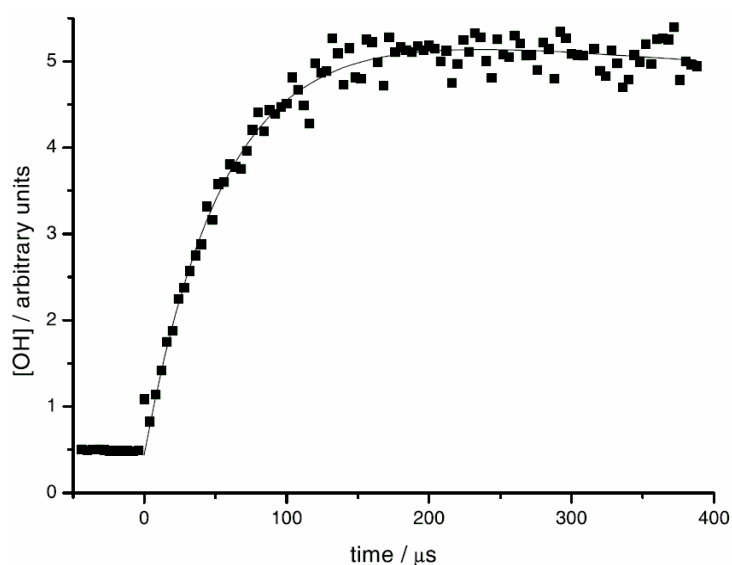
A mintájuk 0,1–1% acetont és 13 ppm NO_2 -t tartalmazott szintetikus levegőben, amit 150 W-os xenon-lámpával sugároztak be. A besugárzási időt úgy választották meg, hogy az $[\text{NO}_2]/[\text{PAN}]$ konverzió alacsony értéken ($<0,3$) maradjon. A kísérletek szobahőmérsékleten végezték, 280–330 nm között. A kioltógáz nyomása és a kvantumhatásfok közt Stern-Volmer típusú összefüggést találtak, ezen összefüggés paramétereit adják meg a mért hullámhosszakon (vizsgálataikat 130 mbar fölötti nyomásokon végezték). Eredményeik a 280–320 nm tartományban jó egyezést mutatnak Gierczak és munkatársai méréseivel [Gierczak 1998].

A Leeds-i Egyetem kutatói 2002-ben új módszert javasoltak az acetilgyök érzékeny kimutatására [Blitz 2002]. Megfigyeléseik szerint oxigén molekula jelenlétében acetilgyökből, pontosabban annak kis hányadából, hidroxilgyök keletkezik, amit nagy érzékenységgű LIF spektroszkópiával detektálhatunk.



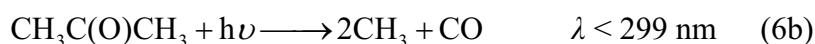
A reakciónak az alacsony nyomás kedvez, de a pontos reakciómechanizmus nem tisztázott. A későbbiekben a leeds-i kutatók úgy fejlesztették tovább a módszert, hogy azzal a hidroxilgyök

LIF detektálásán keresztül kvantitatív acetilgyök képződési kvantumhatásfok határozható meg [Blitz 2004]. A kísérleteket impulzuslézer-fotolízis – LIF kinetikai berendezésben végezték. Lassan áramló gázelegyen 0,06 mbar parciális nyomású acetont fotolizáltak szintetikus levegőben, illetve egyéb puffergázokban (He, N₂), amikor is a reakcióelegy 0,13 mbar O₂-t is tartalmazott. A fotolizáló fényforrás egy hangolható, frekvencia-kétszerezett festéklézer volt, a kimenő hullámhosszat a 279–327,5 nm tartományban változtatták. A kísérletekben a (7a) reakcióban keletkező OH-gyök koncentrációprofilját vették fel, úgy, hogy a fotolizáló- és detektálólézer villanása közti időtartamot változtatták.



2.3 ábra. Az aceton fotolízisét követően a $\text{CH}_3\text{CO} + \text{O}_2$ reakcióban keletkező hidroxilgyök koncentrációjának alakulása a reakcióidő függvényében [Blitz 2002].

A 2.3 ábrán egy, a Blitz és kollégái által mért OH koncentrációprofil mutat be [Blitz 2002]. A hidroxilgyök a (7a) reakcióban keletkezik, az OH + aceton reakcióban pedig fogy, így a mért t -[OH] görbéket kétexponenciális függvénnyel lehet leírni. Az illesztett függvény preexponenciális szorzófaktora arányos a kezdeti acetilgyök koncentrációval, $\alpha[\text{CH}_3\text{CO}]_{0,\lambda}$, ahol α a (7a) hidroxilképző reakció részaránya az acetilgyök fogyásában. A vizsgált λ hullámhosszú fotolízis után a kísérletet azonnal megismételték 248 nm-es exciplex lézert használva fotolizáló fényforrásként, az egyéb paramétereket (p, T) változatlan értéken tartva. Az utóbbi méréssel meghatározták $\alpha[\text{CH}_3\text{CO}]_{0,248}$ értékét. Feltételezve, hogy az acetilgyök képződés kvantumhatásfoka 248 nm-en ($\varphi_{\text{CH}_3\text{CO},248}$) ismert, és értéke nyomásfüggetlen, $[\text{CH}_3\text{CO}]_{0,\lambda}$ és $[\text{CH}_3\text{CO}]_{0,248}$ hányadosából megkapható az acetilgyök keletkezésének kvantumhatásfoka λ hullámhosszon ($\varphi_{\text{CH}_3\text{CO},\lambda}$).



A mért $\varphi_{\text{CH}_3\text{CO},\lambda}$ értékek nyomásfüggéséből, itt nem részletezett módon, kiszámítható az egyes hullámhosszakhoz tartozó szénmonoxid keletkezési kvantumhatásfok ($\varphi_{\text{CO},\lambda}$), amiből (6a) és (6b) alapján az aceton fogyási kvantumhatásfoka: $\Phi_6 = \varphi_{\text{CH}_3\text{CO}} + \varphi_{\text{CO}}$.

Blitz és munkatársai tág hullámhossztartományban vizsgálták a kvantumhatásfok hőmérséklet- és nyomásfüggését [Blitz 2004]. Szobahőmérsékleten mért kvantumhatásfok értékeik a $\lambda < 310$ nm tartományban jól egyeznek [Gierczak 1998] és [Emrich 2000] eredményeivel, hosszabb hullámhosszon azonban jelentősen kisebbek azoknál. A 300 nm-nél hosszabb hullámhosszakon a fogyási kvantumhatásfok erőteljes csökkenését tapasztalták a hőmérséklet csökkenésével. A hőmérsékletfüggés hosszabb hullámhosszon nagyobb mértékű, 320 nm-en például a 218 K-en mért kvantumhatásfok kevesebb, mint tizede a szobahőmérsékletű értéknek ($p = 150$ mbar levegő).

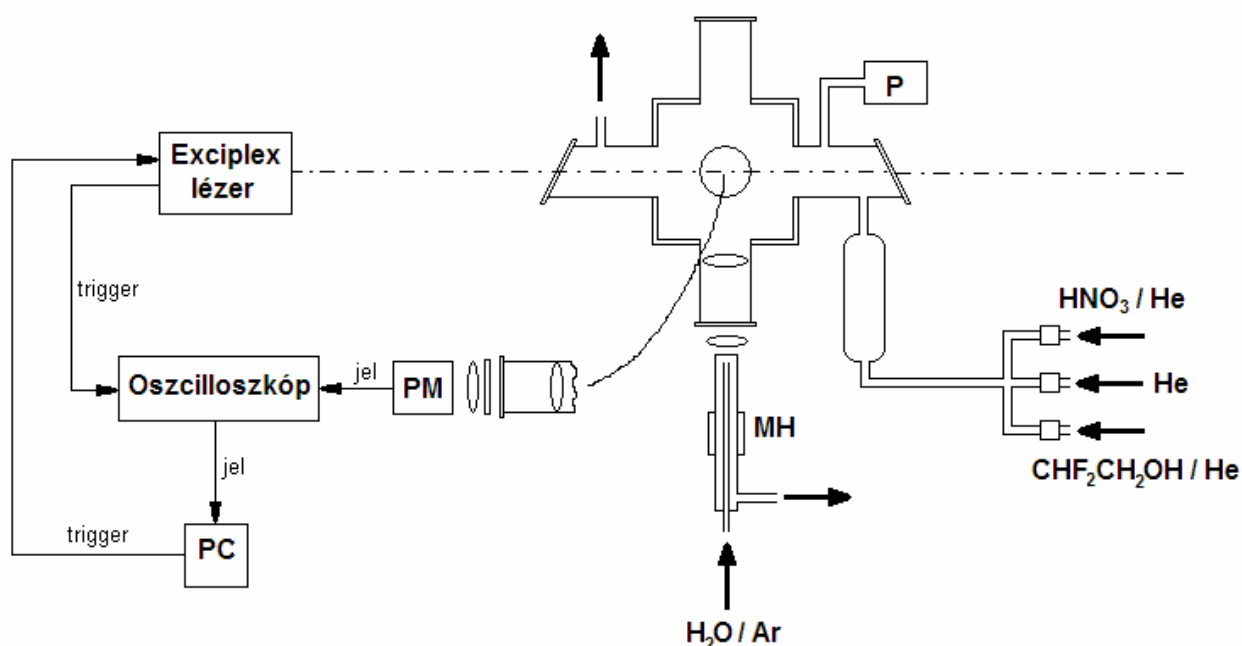
Az új eredmények az aceton léggöri fotolízisével kapcsolatos tudásunk átértékelését teszik szükségessé. Az aceton léggöri fotolízisének sebessége – különösen a felső troposzférában – lényegesen kisebb lehet a korábban gondoltnál [Blitz 2004]. A fotolízis sebességének csökkenése miatt az aceton élettartama a felső troposzférában jelentősen megnő, és hozzájárulása a HO_x-képződéshez csökken [Arnold 2004]. Az új kvantumhatásfokkal számolva a fotolízis jelentősége globális szinten, a korábbi hőmérsékletfüggetlen kvantumhatásfokkal számítottéhoz képest, a felére csökken [Marandino 2005].

Aloisio és Francisco a vízgőznek az aceton fotolízisére gyakorolt hatását tanulmányozta [Aloisio 2000]. 133 mbar össznyomáson, szintetikus levegőben 4 mbar acetont fotolizáltak 248 nm-es illetve 308 nm-es impulzuslézerrel, szobahőmérsékleten. Az aceton kiindulási és besugárzás utáni koncentrációját 1356 és 1213 cm⁻¹ hullámszámoknál mérve Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópiával állapították meg. A kísérleteket elvégezték vízgőz hozzáadása nélkül, majd 4 illetve 12 mbar vízgőzt adagolva a reakcióelegyhez. Vízgőz jelenlétében a kvantumhatásfok erőteljes csökkenését tapasztalták. Aloisio és Francisco eredményeit ezideig más szerzők nem cáfolták és nem is erősítették meg, noha a vízhatás igazolása szintén jelentős légkörkémiai következményekre vezetne.

3. KÍSÉRLETI MÓDSZEREK

3.1 Lézerfotolízis – rezonancia-fluoreszcencia technika (LF/RF)

Az (1)-(3) reakciók kinetikáját a címben szereplő kísérleti technikával vizsgáltam. A módszer elve a következők szerint foglalható össze. A gyökforrást és a reaktáns molekulát kis koncentrációban tartalmazó héliumos reakcióelegyben impulzuslézer-fotolízissel hidroxilgyököt állítunk elő. Az OH-gyök reakcióba lép a nagy feleslegben jelenlevő reaktánszal, aminek következtében koncentrációja időben csökken. A koncentrációcsökkenés időbeli lefutását rezonancia-fluoreszcencia (RF) spektroszkópiával követjük nyomon. A vizsgált kémiai reakciók *ms* időskálán játszódnak le, ezzel szemben a szabadgyököt eredményező fotodisszociáció a *ns* időskálán lezajlik. A reakció- és fotolízistermékek felhalmozódását a reakcióelegy lassú áramlása akadályozza meg. A kísérleti berendezés főbb részei a következők: (i) a reaktor, (ii) a gázkezelő és vákuumrendszer, (iii) a fotolízáló lézer, (iv) az RF fényforrás, valamint (v) a detektáló és jelfeldolgozó egység. A 3.1 ábrán a mérőrendszer vázlatos rajza látható.



3.1 ábra. A lézerfotolízis – rezonancia-fluoreszcencia mérőberendezés vázlatos rajza a $CF_2HCH_2OH + OH$ (2) reakció példájával szemlélítve.

A reaktor tulajdonképpen három, egymásra kölcsönösen merőleges, rozsdamentes acélsőből lett kialakítva. A csövek hossza 23 cm, belső átmérőjük 25,4 mm. Az ablakok és

lezáráselemek O-gyűrűs tömítésen keresztül illeszkednek a reaktortömbhöz. A kezdeti vizsgálatokban a reaktor fém gégecsővekkal csatlakozott az üveg vákuumkészülékhez. A későbbiekben a gégecsövet a gázbevezető szakaszon üvegcsőre cseréltem, mert kedvezőtlen adszorpciós jelenségeket tapasztaltam a fémfelületen. A reakciótér nyomásának beállítását a szívóoldalra beépített fojtószelep teszi lehetővé. A nyomás mérése (P) egy precíziós Bourdon-csöves manométerrel (Texas Instruments, Model 145) történt.

A gázkezelő- és vákuumrendszer a kísérletekhez szükséges gázelegyek elkészítésére, tárolására és a gázok szabályozott áramainak biztosítására szolgál. A gázelegyeket (gyökforrás, reaktáns és H₂O/Ar az RF-lámpához) manometrikus összeméréssel készítettem el, és a készüléken levő nagytérfogatú (10 dm³) lombikokban tároltam. A gázelegyek áramait túszelepek (Hoke, MicroMite) szabályozzák a kísérlet során. A lombikokban levő gázok egy kísérlet alatt bekövetkező nyomásesése elhanyagolható, így a térfogatáramok állandónak tekinthetők. A hélium puffergázt közvetlenül a palackból vettem, térfogatáramát Tylan FC-260 típusú elektronikus áramlásszabályzóval tartottam állandó értéken. A gázok először egy 500 cm³-es keverőtérbe, majd innen a reaktorba jutnak. A tipikus lineáris áramlási sebesség a reaktorban 3 cm s⁻¹. A reaktáns és a gyökforrás koncentrációját a reaktorban az össznyomás, a hőmérséklet és a parciális áramlási sebességek ismeretében számítottam. A parciális áramokat az adott térfogatban, adott idő alatt okozott nyomásnövekedés alapján határoztam meg.

A fotolizáló exciplex lézer (Lambda Physik, LPX-105) ~15 ns-os impulzusokat szolgáltat. Hidroxilgyököt a 3.1 táblázatban megadott exciplex hullámhosszakon állítottam elő, a rendszeres kinetikai mérésekben salétromsav 248 nm-es fotolízisét alkalmaztam (ld. 3.1.2 szakasz). Az egyes hullámhosszakhoz tartozó tipikus lövésenkénti lézerenergiát szintén feltüntettem a táblázatban.

Lézerhatás	λ / nm	F / mJ cm ⁻²
ArF	193	5-12
KrF	248	20-40
XeF	351	4-10

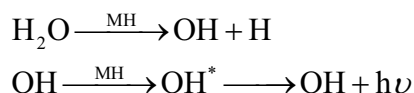
3.1 táblázat. *A hidroxilgyök előállítására használt exciplex vonalak és jellemző impulzusenergiák.*

A lézer szórt fényének csökkentésére 2 db 15 mm átmérőjű blendét, valamint a reaktoron Brewster-szögben elhelyezett, nem fluoreszkáló, Suprasil ablakokat használtam a lézerfény útjában. Kinetikai görbék felvételekor a lézer 2,5 Hz ismétlési frekvenciával működött, ennél a frekvenciánál az impulzusenergia 10-15 % ingadozást mutatott.

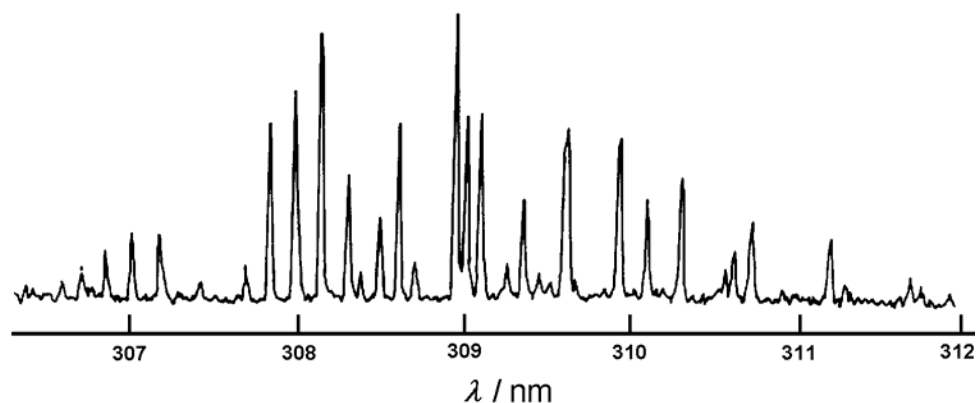
3.1.1 Rezonancia-fluoreszcenciás koncentrációmérés

Abban az esetben, ha a gerjesztés és az emisszió ugyanazon két energiaszint között következik be, a létrejövő sugárzást rezonancia-fluoreszcenciának nevezzük. RF esetén tehát a gerjesztő és az emittált fény hullámhossza megegyezik. Rezonancia-fluoreszcenciás fény kibocsátására sok atom (pl. O, Cl, Br) és néhány egyszerű szabadgyök (pl. OH, SH ClO) gerjeszthető. Az RF spektroszkópia érzékeny és szelektív optikai módszer. A hidroxilgyök kimutatási határa kb. 10^{10} molekula cm^{-3} és mérhető vele például OH-gyök OD-gyök jelenlétében is [Stuhl 1972].

A kísérleteimben alkalmazott rezonancia-lámpa egy kvarcból készült kisülési cső, amiben néhány mbar nyomású, 2,5 % vízgőzt tartalmazó Ar gázt áramoltattam. A lámpa egy mikrohullámú generátor (AHF-Analysentechnik, GMW 24-303 DR) üregében (MH) helyezkedett el. A mikrohullámú kisülésben a vízmolekula disszociál, a keletkező OH-gyök elektrongerjesztett állapotba kerül, majd miközben visszatér az alapállapotba, kisugározza az RF-fényt.



A reaktorba fókuszálva a lámpa fényét, a reakcióelegyben jelenlevő hidroxilgyök gerjesztődik. Az elektrongerjesztett OH^* rezonancia-fluoreszcenciás fény kibocsátásával tér vissza az alapállapotba, melynek intenzitása a gyökkoncentrációval arányos (ld. alább).

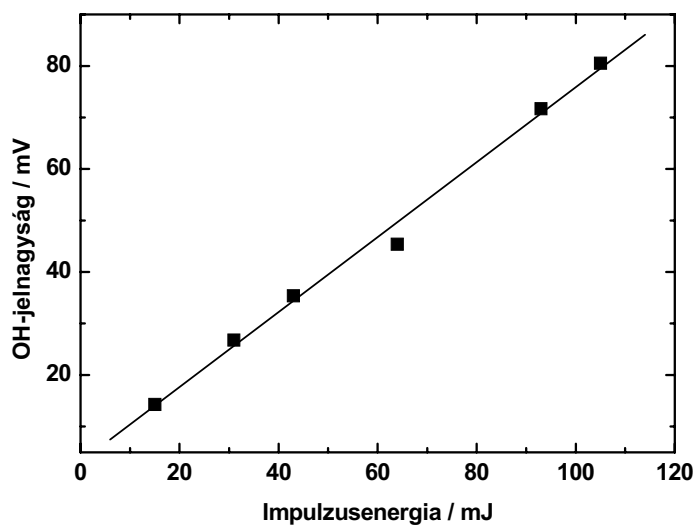


3.2 ábra. A hidroxilgyök ($A^2\Sigma^+; v'=0 \rightarrow X^2\Pi; v''=0$) elektrongerjesztési spektruma [Stuhl 1972].

A 3.2 ábrán az OH-lámpa emissziós spektruma látható [Stuhl 1972]. Fentiekből következően ez a színekép pontosan megegyezik a hidroxilgyök abszorpciós spektrumával, ennek

köszönhető a gerjesztés nagy hatékonysága. Méréstechnikailag viszont kedvezőtlen, hogy a gerjesztő és a detektálni kívánt fény spektrálisan megegyezik, ezért a lámpa szórt fényétől óvni kell a detektort.

A lámpa fényét két Suprasil lencsével fókuszáltam a reaktor közepébe, az egyiket magában a reaktorban helyeztem el. A kísérleti technika fejlesztése során számottevő érzékenységgjavulást értem el a 3.1 ábrán felvázolt, nagyobb RF fényintenzitást eredményező lámpakonstrukcióval. Ebben a friss H₂O/Ar elegyet egy kvarckapilláris közvetlenül a lámpa ablaka elé vezet be. Az önabszorpció jelensége, amikor a lámpában jelenlevő alapállapotú hidroxilgyök nyeli el a rezonáns fényt, így nagyban visszaszorítható. A lámpa hasznos intenzitása függ még a mikrohullámú teljesítménytől, a lámpában uralkodó nyomástól és a hígító gáz anyagi minőségétől is. A mikrohullámú generátoron 100-120 W kimenő teljesítményt állítottam be, ezt a lámpa még tartósan elviseli. A lámpa gáznyomását az OH-jel maximumára optimalizáltam. Nem tapasztaltam különbséget a lámpa fényintenzitásában hélium és argon puffergázokat kipróbálva, azonban a detektáláskor jelentkező, a lámpából származó nagyfrekvenciás zaj Ar vivőgáz esetén jelentősen kisebb volt.



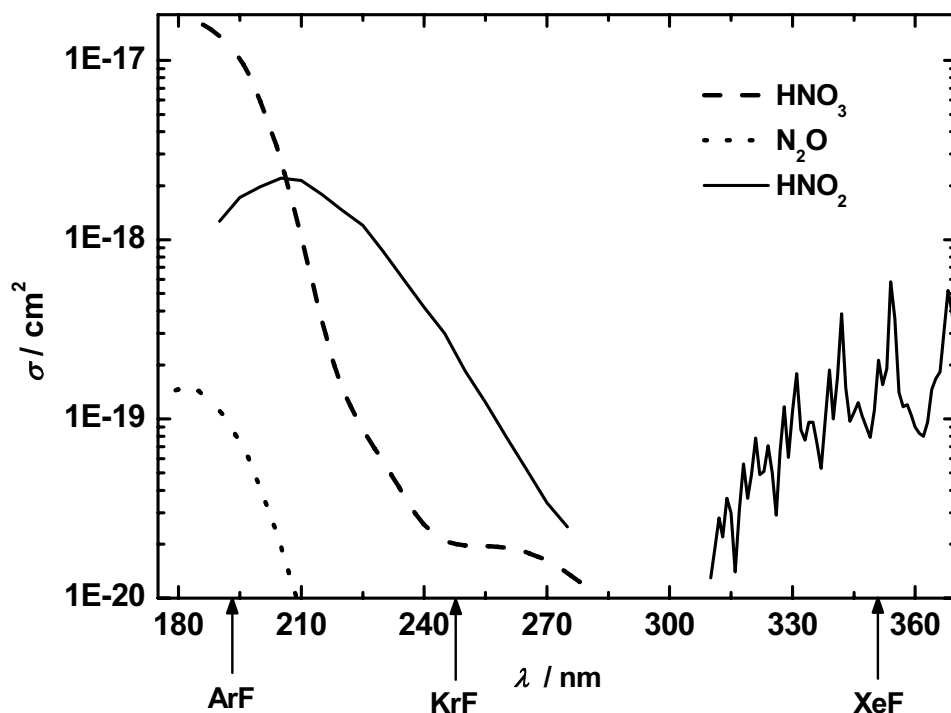
3.3 ábra. Az impulzusenergia függvényében ábrázolt kezdeti OH-koncentráció.

Kinetikai szempontból alapvető fontosságú kérdés, hogy az emittált RF-sugárzás intenzitása a gyökkoncentráció lineáris függvénye-e. Ennek ellenőrzésére külön vizsgálatokat végeztem. A gyökforrás (salétromsav) koncentrációját konstans értéken tartva, több különböző lézerezési intenzitás mellett vettem fel az OH-gyök koncentrációjának lecsengését. A fénygyengítésre fémszítákat használtam. Ekkor a fotobomlás során keletkező hidroxilgyök kezdeti koncentrációja az impulzusenergia függvénye. Tapasztalataim szerint az RF-

jel nagyság–reakcióidő görbék a vizsgált fotolizáló energi tartományban exponenciális függvény szerinti lefutást mutattak. A nulla reakcióidőre extrapolált jel nagyságot ábrázoltam a lövésenkénti energia függvényében (3.3 ábra). Amint az ábrán látható, a rezonancia-fluoreszcencia technikával mért jel nagyság és az OH-koncentráció között valóban lineáris az összefüggés, így az RF-detektálás jól használható reakciókinetikai mérésekben.

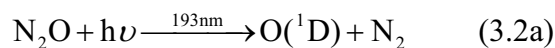
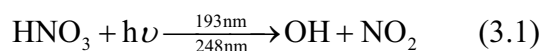
3.1.2 A hidroxilgyök előállítása

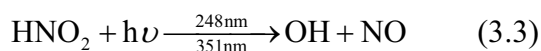
Az „optimális” gyökforrással szemben támasztható követelmény, hogy a fotolizáló hullámhosszon nagy abszorpciós keresztmetszettel rendelkezzen, az elnyelt fény hatására nagy kvantumhatásfokkal keletkezzen belőle hidroxilgyök, és jelenléte minél kevésbé zavarja a vizsgálni kívánt reakciót.



3.4 ábra. A salétromsav [Burkholder 1993] a dinitrogén-oxid [Selwyn 1977] és a salétromossav [Kenner 1986] és [Bongartz 1991] abszorpciós spektruma.

Kísérleteimben a hidroxilgyök előállítására a következő reakciókat használtam:





A salétromsav és a salétromossav fotodisszociációja során közvetlenül OH-gyök képződik, míg a dinitrogén-oxidból keletkező szingulett oxigénatomból vízzel reagálva keletkezik a hidroxilgyök. A 3.4 ábrán a gyökforrások elnyelési spektrumát ábrázoltam, valamint megjelöltem a rendelkezésre álló exciplex vonalakat; a 3.2 táblázatban megadom, hogy az egyes exciplex hullámhosszakon mekkora a hidroxilgyök-képződés kvantumhatásfoka.

	λ / nm	φ_{OH}	Irodalom
HNO ₃	193	0,33 ± 0,06	[Turnipseed 1991]
HNO ₃	248	> 0,97	[Turnipseed 1991]
N ₂ O	193	1,00 ^a	[IUPAC 2004]
HNO ₂	248, 351	1,00	[IUPAC 2004]

^a $\varphi_{\text{O}(1D)}$

3.2 táblázat. *A hidroxilgyök-képződés kvantumhatásfoka az alkalmazott gyökforrások esetén különböző exciplex-lézer hullámhosszakon.*

A salétromsav 193 nm-en olyan nagy abszorpciós keresztmetszettel rendelkezik ($\sigma_{\text{HNO}_3}(193 \text{ nm}) = 1,16 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ [Burkholder 1993]), hogy a jól mérhető, 10^{11} molekula cm^{-3} -es nagyságrendű hidroxilgyök-koncentráció eléréséhez elegendő a gyökforrást néhányszor 10^{12} molekula cm^{-3} koncentrációban használni. Azt tapasztaltam azonban, hogy a HNO₃ 193 nm-es fotolízisekor elektrongerjesztett hidroxilgyök is keletkezik, ami az OH-lámpával történő gerjesztés nélkül is jelet ad a detektoron. Ennek hatását csak olyan háttérkorrekcióval tudjuk kiküszöbölni, amelynél az OH-lecsengést az RF-lámpával történő gerjesztés mellett és anélkül is felvesszük, majd a kapott görbéket kivonjuk egymásból. A hidroxilgyök 193 nm-en történő előállítás nagyban leszűkíti a vizsgálható reakciók körét, mivel ezen a hullámhosszon már a reaktáns molekulák jelentős része fotolizálódik.

248 nm-en a salétromsav elnyelése mintegy ezred részére csökken a 193 nm-es elnyeléshez képest ($\sigma_{\text{HNO}_3}(248 \text{ nm}) = 2,00 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ [Burkholder 1993]). Figyelembe véve az OH-képződés nagyobb kvantumhatásfokát ezen a hullámhosszon és a fotolizáló lézer nagyobb impulzusenergiáját is, még mindig kb. két nagyságrenddel nagyobb gyökforrás koncentráció szükséges azonos OH-koncentráció eléréséhez, mint 193 nm-en. A nagy salétromsav koncentráció eredményeként számolni kell az OH + HNO₃ reakció esetleges zavaró hatásával, valamint azzal, hogy nem kívánt heterogén folyamatok kerülnek előtérbe. Annak érdekében, hogy a gyökforrás koncentrációját elfogadhatóan alacsony értéken tarthassuk, nagy OH-detektálási érzékenység szükséges.

A dinitrogén-oxidból történő hidroxilgyök előállítás feltétele, hogy a fotolíziskor keletkező szingulett oxigénatom reakciója vízzel (3.2b) a vizsgált hidroxil-reakcióra jellemző időskálánál sokkal gyorsabban végbemenjen. Ezt az $O(^1D)$ -hez képest nagy feleslegben levő vízgőzzel lehet elérni. Az alkalmazott kísérleti körülmények között azonban kellően nagy H_2O felesleget nem sikerült megvalósítanom. A víz nagy fluoreszcencia-kioltó hatásának következtében ugyanis már a szükségesnél jóval kisebb koncentrációja is erősen lecsökkenti a detektálás érzékenységét. Általánosságban elmondható, hogy ilyen fajta gyökelőállítással csak kis kezdeti $O(^1D)$ koncentráció mellett végezhető megbízható kinetikai mérés, ekkor azonban a kis hidroxilgyök koncentráció miatt az RF módszernél érzékenyebb detektálás, pl. LIF spektroszkópia alkalmazása szükséges [Tully 1986].

Elkerülendő a reaktáns fotolízisét, a legtöbb karbonilvegyület + OH reakció vizsgálatához hosszabb hullámhosszon történő gyökelőállítás szükséges. Wollenhaupt és munkatársai az aceton hidroxilgyökkel lejátszódó reakciójának tanulmányozásakor salétromossav 351 nm-es fotolízisével (3.3) állították elő az OH-gyököt [Wollenhaupt 2000]. A salétromossav nem tartható el, mivel nitrogén-oxidok és víz elegyére bomlik, így a kísérletekhez „in situ” kell előállítani. Ezt Wollenhaupt és munkatársai egy olasz kutatócsoport által közölt eljárás szerint valósították meg [Febo 1995]:



A salétromossav-előállítás paramétereinek ismeretében átalakítottam a kísérleti berendezést. A hélium vivőgáz áramához kevertem a HCl/ H_2O /He elegyet, hogy kellően alacsony sósav-koncentrációt érjek el. Víz jelenléte az irodalom szerint nélkülözhetetlen a (3.4) reakció lejátszódásához, a szükséges vízkoncentráció a sósav térfogatáramának függvénye [Febo 1995]. A szilárd nátrium-nitritet egy porreaktorba töltöttem, amiben szinterezett üveglemez akadályozza meg a szilárd reaktáns kihordódását, de a gázok átáramolhatnak rajta. A HCl és vízgőz tartalmú vivőgázt alulról vezettem be a porreaktorba. Legnagyobb konverziót a reaktor 70 °C-ra fűtésével értem el.

A fenti eljárással néhány kísérlet erejéig stabil salétromossav áramot sikerült biztosítanom, ezután azonban a salétromossav koncentrációja fokozatosan csökkenni kezdett a reaktorban, amit az OH-jel csökkenése jelzett. A jelenség oka a nátrium-nitrit teljes kiszáradása volt. Megállapítottam, hogy stacionárius salétromossav áramot csak kisebb HCl-koncentráció – és szükségszerűen kisebb HNO_2 -koncentráció – mellett tudnék biztosítani, amihez viszont nem elegendő a detektálás érzékenysége.

3.1.3 Detektálás és jelfeldolgozás

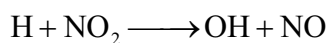
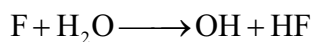
A reaktor közepében keletkezett fluoreszcenciás sugárzást mind a lámpa, mind a lézertény irányára merőlegesen detektáltam (ld. 3.1 ábra). A fényt két Suprasil lencsével fókuszáltam a fotoelektron-sokszorozó (PM) katódjára. Az alkalmazott fotoelektron-sokszorozó (Thorn EMI, 9781R) a 200-700 nm hullámhossztartományban használható, érzékenysége maximuma kb. 300 nm-nél van. A hidroxilgyök-emisszióra jellemző sugárzás kiválasztására egy 310 nm-es interferenciaszűrőt (Oriel, 310FS1025) helyeztem a detektor elé. A PM csövet 810 V-os nagyfeszültséggel üzemeltettem (KFKI, Gamma System tápegység) és 100 k Ω munkaellenállást használtam a jelfeldolgozás során. A fotoelektron-sokszorozó a lámpa szórt fényére kb. 1,2 V időben állandó feszültségjelet adott, amelyen ~20 mV amplitúdójú, nagyfrekvenciás zaj volt megfigyelhető. Az OH-koncentrációval arányos, 50-100 mV-os jelet AC-csatolásban, az egyenáramú komponens nélkül, mértem egy 100 MHz-es, 1008 csatornás, 8 bites feloldású digitális oszcilloszkóppal (GOULD DSO, Model 7404). Az oszcilloszkóphoz asztali számítógép (PC) csatlakozott. A számítógép feladata a lézer indítása, és az oszcilloszkópról származó jel (feszültség) csatornánkénti átlagolása volt. A lézer villanása a blendék használata mellett is túl nagy szórt fényt (> 10 V) juttat a detektorra, ami a méréshez használt nagyobb érzékenység mellett túlvezérli az oszcilloszkópot. Ennek kivédésére a szórt fény által keltett (rövid időskálán lecsengő) feszültségimpulzust a munkaellenállással sorbakötött, 2 V-ra előfeszített, gyors Si-diódával vágtam ki.

3.2 Gyorsáramlásos kinetikai technika (DF)

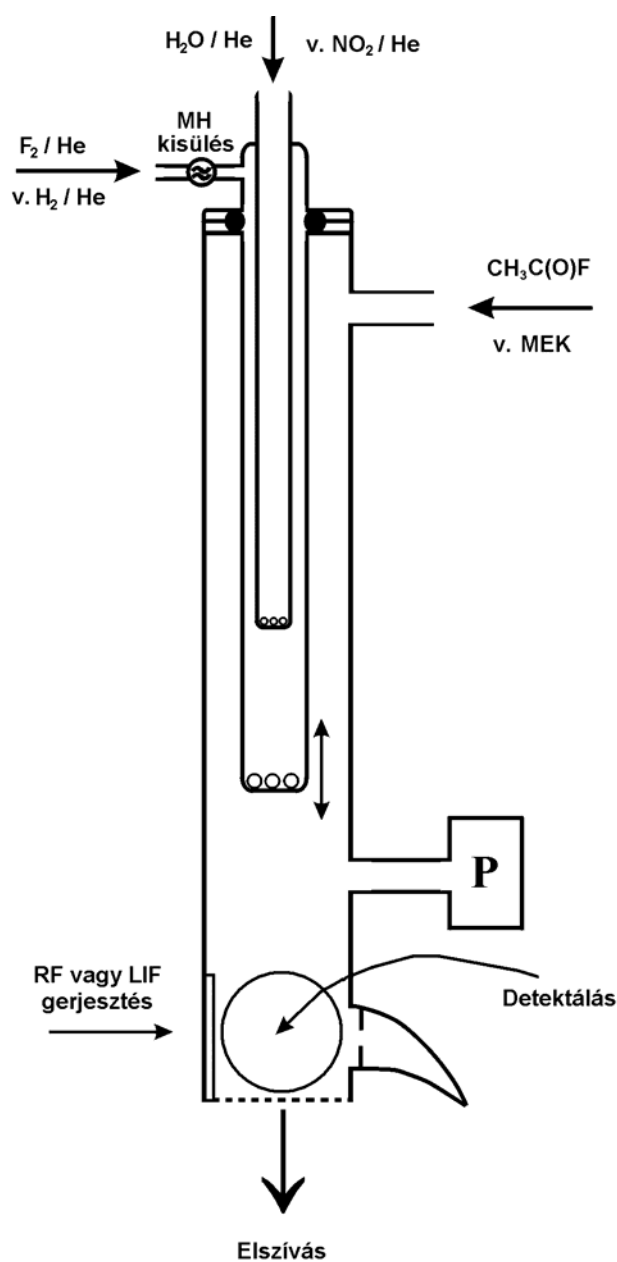
A (4)-(5) és a (7) reakciók vizsgálatát gyorsáramlásos készülékben végeztem. Mivel a gyorsáramlásos mérések kísérleti munkámnak csak egy kisebb hányadát jelentették és a kísérleti berendezések rendelkezésre álltak, ezek részletes bemutatásától eltekintek. A módszer és a berendezések részletes leírása az osztályunkon korábban született munkákban megtalálható [Imrik 2004], [Farkas 2005].

A 3.5 ábrán a kísérleti berendezés vázlatja látható. A reakcióidőt a mozgatható injektor vége és a detektorblokk közti távolság valamint a lineáris gázsebesség szorzata adja meg. Az elrendezésből kitűnik, hogy a hidroxilgyököt nem közvetlenül, hanem az elsődlegesen előállított atomból egy gyors, konverziós reakcióban állítottam elő az injektor belsejében. A reaktor egy 650 mm hosszú, 40,3 mm belső átmérőjű, Pyrex üvegből készült áramlási cső. A

16 mm átmérőjű injektorba elektróda nélküli mikrohullámú kisülésen át lép be a fluort (F₂) vagy hidrogént (H₂) tartalmazó héliumban készült gázelegy. A kisülésben keletkezett F- és H-atomok átalakítására a következő reakciókat alkalmaztam:



Az injektorba egy 6 mm átmérőjű fűvőkán keresztül vezettem be a vízgőzt, illetve a nitrogén-dioxidot tartalmazó gázelegyet. A kísérleti paraméterek optimális megválasztásával biztosítható, hogy a fenti konverziós reakciók teljesen végbemenjenek az alatt az idő alatt, míg a gázok elhagyják az injektort.



3.5 ábra. Gyorsáramlásos készülék hidroxilgyök reakciók vizsgálatára.

A reaktáns ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$, vagy $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$) a reaktor oldalsó csövén keresztül lép be a reakciótérbe. A komponensek nagy feleslegben levő inert gázok áramai segítségével jutnak a reaktorba, térfogatáramukat Tylan FC-260 típusú áramlásszabályzókkal állítottam be. Az inert vivőgáz minden esetben hélium volt, melynek legnagyobb hányada a mikrohullámú kisülésen keresztül jut a berendezésbe. A reaktorban uralkodó nyomást MKS-Baratron gyártmányú nyomásérzékelővel mértem (P). A heterogén fali reakciók visszaszorítása érdekében a reaktor belső falát inert borítással láttam el.

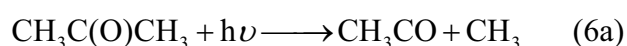
A (4)-(5) reakciók vizsgálatakor az OH-gyököt a 3.1 fejezetben ismertetett módon, RF spektroszkópiával detektáltam a reaktor végénél. Itt természetesen adott injektor-pozíció mellett időben állandó koncentrációt mértem, így ez a jelfeldolgozó elektronikával szemben nem támasztott különleges igényeket.

A nagyobb érzékenység elérése érdekében a (7) reakcióban keletkező hidroxilgyököt LIF módszerrel határoztam meg. Az OH-gyököt egy festéklézer (Continuum ND 6000+, Rhodamin 6G festék) frekvenciakettőzött (Continuum, UVX doubler) 282,1 nm hullámhosszú fényével gerjesztettem. A festéklézer gerjesztésére („pumpálására”) egy Nd:YAG lézer (Continuum, Surelite II-10) 532 nm-es „második harmonikus” hullámhosszát használtam. Az OH-gyök által emittált fény detektálása a rezonancia-fluoreszcenciánál is használt 310 ± 5 nm tartományban történt.

3.3 Lézer-fotolízis – tranziens-abszorpció (LF/TA)

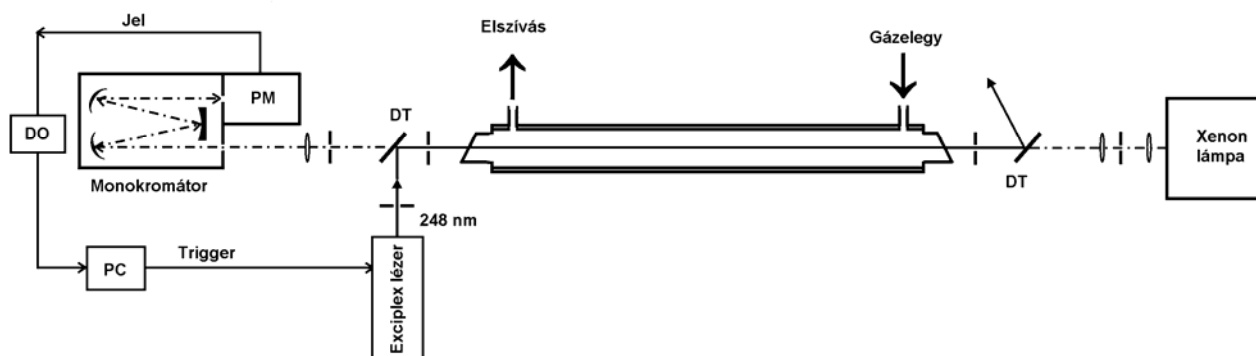
Az acetilgyök hidrogén-bromiddal lejátszódó reakciójának (8) kinetikai vizsgálatát impulzuslézer-fotolízissel végeztem, melynek során a CH_3CO -gyök koncentrációjának időbeli változását fényelnyelése útján követtem. Az LF/TA berendezésről is elmondható, hogy készen rendelkezésemre állt, így a részletes készülék-leírás helyett az osztály egyik korábbi munkájára hivatkozom [Imrik 2004].

A reaktor egy 1 m hosszú, 26 mm belső átmérőjű, termosztálható kvarc cső. A reaktor Suprasil ablakokkal van felszerelve, melyek a hossz tengellyel Brewster-szöget zárnak be. Az acetilgyököt acetonból állítottam elő 248 nm-es lézerfotolízissel.



A lézerfolt középső, homogén részét 248 nm-es dielektrikus tükör (DT) vetíti be a reaktorba, majd miután a fény áthalad a reaktoron, egy másik dielektrikus tükör csatolja ki, hogy a lámpa károsodása elkerülhető legyen (3.6 ábra). Az analizáló fényt egy 150 W-os

nagynyomású xenon lámpa szolgáltatja. Suprasil lencsék biztosítják, hogy a lámpa fénye és a besugárzott térfogat a reaktor teljes hosszán átfedjen, majd pedig, hogy az analízáló fénysugár a monokromátor belépő részére fókuszálódjon. A reaktoron átjutó fény detektálására egy fotóelektron-sokszorozó (PM) szolgál, ami a monokromátor kilépő részéhez csatlakozik.



3.6 ábra. A lézer-fotolízis – tranziens-abszorpciós készülék vázlatos rajza.

Az acetilgyök detektálása az abszorpciós maximum közelében, 220 nm hullámhosszon történt [Maricq 1996]. Ezen a hullámhosszon az aceton fotolízise során szintén képződő metilgyök és a HBr reaktáns csak kismértékben nyel el, így jelenlétük nem zavaró [Macpherson 1985], [Huebert 1968].

Az aceton/He és HBr/He elegyeket manometrikus összeméréssel előre elkészítettem. Az elegyek térfogatáramát a kísérletekben tűszelepek szabályozzák, és keveredésük a hélium vivógázzal még a reaktorba lépés előtt megtörténik. A fotolízis- és reakciótermékek felhalmozódásának elkerülése érdekében a kísérleteket lassan áramló gázeleggyel végeztem, ez 4-12 lövésenként a reaktorban teljes gázcserét biztosított.

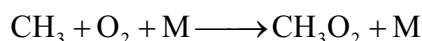
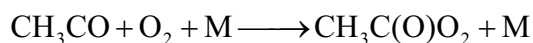
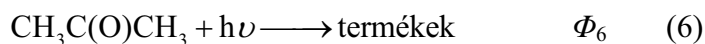
A kísérletet személyi számítógép (PC) vezérli. Az egyedi mérések azzal indulnak, hogy a számítógépes program méri a reaktoron átmenő 220 nm-es fényintenzitást a lézervillanás előtt, vagyis az acetilgyök távollétében (I_0). Ezután indítja a lézert és egy digitális oszcilloszkóp (DO) segítségével felveszi a fényintenzitás időbeli változását (I_t). A mért adatokból a program meghatározza az abszorbancia-idő függvényt. 400-2000 egyedi lézervillanásból származó abszorbancia-lecsengés felvétele, majd ezek átlagolása szükséges megfelelő jel/zaj arány eléréséhez.

A koncentrációk számításához a parciális gázáramokat a 3.1 fejezetben leírtakhoz hasonlóan mértem. A gázelegy pontos hidrogén-bromid koncentrációját a HBr UV-

fényelnyelésének mérésével (205 nm-en, $\sigma_{\text{HBr}}(205\text{nm}) = 8,70 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$ [Huebert 1968]) a kísérletek során rendszeresen meghatároztam.

3.4 Lézerfotolízis gázkromatográfiás elemzésekkel összekapcsolva (LF/GC technika)

A következő kísérleti eljárással tanulmányoztam az acetontól fotolízist: impulzuslézerrel besugároztam az acetontartalmú gázelegyeket, és gázkromatográfiás analízisekkel meghatároztam az acetontól fogyás mértékét, majd ebből a fotobomlás kvantumhatásfokát (Φ_6). Az előzőekben ismertetett kísérleti technikák alkalmazásakor a reakcióban elreagáló illetve keletkező szabadgyök koncentrációját követtem nyomon az elemi reakciólépés által meghatározott „valós” időskálán. Ezzel szemben az LF/GC módszer esetében ismert számú és energiájú lézerimpulzus hatásának kitett mintában mértem a kiindulási anyag, az acetontól, fotodisszociáció hatására bekövetkező koncentrációcsökkenését, a reakció lezajlását követően. A reakcióelegy az acetontól képest többszörös feleslegben tartalmazott oxigént. A besugárzás után mért és a kezdeti acetontól koncentráció hányadosának logaritmusát arányos az acetontól fogyási kvantumhatásfokával (Φ_6), levezetését ld. a 4.2.1 szakaszban.



Oxigén nélkül a fotolízis során keletkező metil- és acetilgyökök kombinálódási reakciójában részben visszaképződne az acetontól, ami a fogyási kvantumhatásfok alulbecslését eredményezné. Az oxigén a fenti szabadgyökökkel gyors reakcióban peroxilgyököket képez, „csapdázza” a gyököket. A peroxilgyökökből különböző reakciókon keresztül stabil végtermékek keletkeznek, ezek a szénmonoxid, a széndioxid, a formaldehid, a hidrogénperoxid, az ecetsav és a metanol [Roehl 1996].

A kísérleti berendezés részei a következők: (i) a mintabemérő vákuumkészülék, (ii) a fotolizáló lézer, (iii) a kvarcküvetta, (iv) a gázkromatográf és (v) az energiamérő.

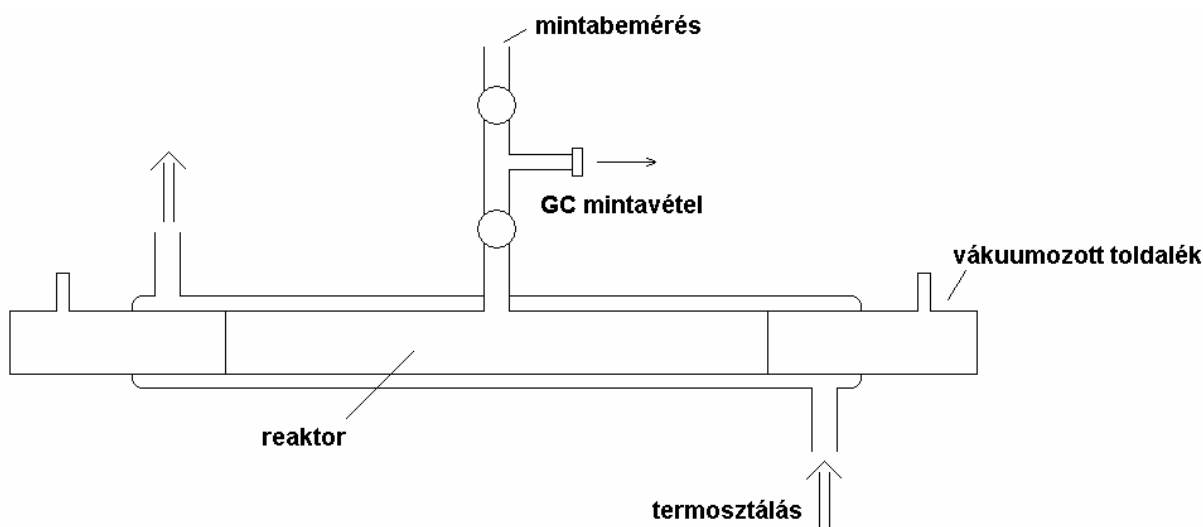
A különböző fotolizáló hullámhosszakon két különböző excimer lézert alkalmaztam (Lambda Physik, EMG 101 MSC és Lambda Physik, COMPex 201). A 3.3 táblázatban

megadom az adott hullámhosszhoz tartozó tipikus, lövésenkénti lézerenergiát (E), a lézervillanás ismétlési frekvenciáját (f) és a használt lézer típusát.

Lézerhatás	λ / nm	E / mJ lövés ⁻¹	f / Hz	Berendezés
KrF	248	10-30	2	EMG
XeCl	308	40-90	10	COMPex

3.3 táblázat. A különböző besugárzási hullámhosszokhoz tartozó lézerparaméterek

A besugárzásokat két, egymástól eltérő geometriájú, kvarcküvetében végeztem. A szobahőmérsékletű kísérleteket többnyire egy 40 x 40 x 30 mm-es, téglatest alakú gázküvetében, míg az alacsony hőmérsékletű méréseket egy henger alakú, 198 mm optikai hosszúságú, 21 mm belső átmérőjű, termosztálható küvetében hajtottam végre. A termosztálható küvetta vázolata a 3.7 ábrán látható. Az ablakok alacsony hőmérsékleten jelentkező párasodásának ill. jegesedésének elkerülésére a küvetta dupla ablakokkal rendelkezik, a belső és a végablakok közti tereket evakuáltam. A gázkromatográfias analízishez a küvetát a 3.7 ábrán felvázolt zsilipes mintavevővel szereltem fel.



3.7 ábra. Az aceton fotolízisénel használt termosztálható kvarcküvetta vázolata.

3.4.1 A gázkromatográfias analízis

Az aceton koncentrációjának meghatározását egy HP 5840A típusú, lángionizációs detektorral felszerelt gázkromatográfal végeztem. Az adagolási bizonytalanságból eredő

hibák elkerülésére perfluor-metilciklohexán (C₆F₁₁CF₃) inert belső standardot alkalmaztam. A standardnak a fotolizáló hullámhosszon nincs fényelnyelése és az acetonelektrogerjesztett állapotát nem oltja ki számottevő mértékben.

A besugárzott minta összetevőinek legjobb elválasztását és a legpontosabban integrálható csúcsokat egy 30 m hosszú, HP-5 típusú, apoláris kvarc kapilláris kolonna (0,32 mm belső átmérő, 0,25 µm filmvastagság) szolgáltatta. Az analízis optimalizált gázkromatográfiás műveleti paramétereit a 3.4 táblázatban foglaltam össze. Ilyen paraméterek mellett a standardra 90 s, míg az acetone 112 s retenció idő adódik. Az acetone relatív koncentrációját mindig 5 injektálással, az acetone és a belső standard csúcsterületek hányadosának átlagaként határoztam meg. Így a koncentráció mérés statisztikai hibája 3% körüli volt. A detektor érzékenysége a perfluor-metilciklohexánra közelítőleg 2,5-ször akkora, mint az acetone, ezért az acetonehoz képest mindig 30-50%-nyi standardot tartalmazó elegyeket készítettem, hogy a csúcsterületek hányadosa közel 1 legyen.

	Gázáram / cm³ perc⁻¹
N ₂ vivógáz	1,8 (szplitarány 1:50)
N ₂ segédgáz	27
H ₂	28
Levegő	250
	Hőmérséklet / °C
Oszlop	30
Adagoló	120
Detektor	160

3.4 táblázat. *Az acetone fotobomlási kvantumhatásfokának meghatározásánál alkalmazott gázkromatográfiás analízis körülményei.*

A kísérletekben minél kisebb acetone koncentráció alkalmazása kívánatos. Egyrészt a kapott eredmények légkörkémiailag alkalmazhatósága miatt, másrészt az acetone visszaképződésért felelős gyök-gyök reakciók visszaszorítása érdekében. Nagy acetone koncentrációnál már túlságosan nagy CH₃ és CH₃CO koncentráció jön létre, ami az acetone visszaképződésére vezethet még O₂ jelenlétében is. A használható legkisebb acetone koncentrációt a GC-analízis pontossága, az acetonefogyás pontos mérése szabta meg, így a kísérletekben 1,3 mbar parciális nyomású acetone fotolizáltam (a bemérés szobahőmérsékleten történt). A gázkromatográfba beadagolt 250 µl mintából ekkor reprodukálható és megbízhatóan integrálható csúcsokat kaptam.

A gázkromatográfias mintavétel Hamilton gáz-mikrofecskendővel történt, szilikongumi szeptumon keresztül. Ez a mintavételi eljárás nem teszi lehetővé a légkörinél kisebb nyomású térből történő elemzéseket, ezért az alacsony nyomású kísérletek után a küvetát belevegőztettem és így hajtottam végre a mintavételezést. Rövid várakozás után a zsilip (3.7 ábra) két szelepe közti térrészt leszívattam, ezután a zsilip terét a mintával feltöltöttem, majd az egész eljárást, kezdve a zsilip evakuálásával, megismételtem. Ez a mintaelőkészítési eljárás biztosította, hogy a küvetában és a mintavételi helyen megegyezzen a gázelegy összetétele.

A belső standard és az acetone kromatográfias csúcsainak arányából csak abban az esetben állapítható meg a besugárzás utáni acetone koncentráció, ha a fotolízis termékek csúcsai nem esnek egybe sem az acetone, sem a standard csúcsával. A fotolízis végtermékei közül a CO, CO₂, H₂O₂, és HC(O)H molekulák nem adnak jelet a lángionizációs detektoron. A szokásos analízis körülmények mellett az ecetsav retenciós ideje (150 s) meghaladja a standardét és az acetoneét is. Megemlítem azonban, hogy ecetsav keletkezését még nagy acetone-konverzióra vezető kísérletek után sem tapasztaltam. Egyedüli problémát az esetlegesen keletkező metanol jelenthet, mert a standard és a metanol nem válik el az oszlopon. A standard nélkül végzett acetone fotolízisnél valóban tapasztaltam metanol keletkezését. Az alkalmazott acetone konverziók esetén azonban a keletkező metanol kromatográfias csúcsának területe elhanyagolható a standardéhoz képest (<0,5%).

3.4.2 Az energiamérés

Az acetone fogyási kvantumhatásfokának meghatározása során minden egyes kísérlet kezdetén és végén is mértem a küvetába belépő impulzusenergia nagyságát az abszolút skálán. Erre a célra egy Gentec, OE25SP-H-MB-DO típusú lézereenergia-mérőt használtam. Az energiamérő detektorán a jel felfutása nagyon gyors, így a lézereink legnagyobb ismétlési frekvenciája mellett is meghatározható egy impulzus energiája. Az energiamérő gyorsfelfutású feszültségjelét egy digitális oszcilloszkóppal (HP, 54601A) mértem. Az impulzus energiájára jellemző jelmaximumot rendszerint 64 impulzushoz tartozó mérés átlagából határoztam meg. Az így kapott feszültségértékből a gyártó által megadott, a mérőfejre jellemző egyedi, hullámhossztól is függő kalibrációs faktor segítségével számítottam ki az átlagos impulzusenergiát.

Az energiamérő kalibrációjának a gyártó által garantált pontossága $\pm 3\%$. Ennek ellenőrzésére a használt energiamérőt egy hasonló típusú, de eltérő sorozatszámú

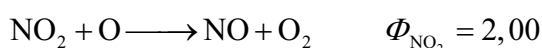
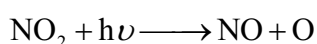
energiamérővel hasonlítottam össze. A kalibráció egyenesének meredeksége 0,987-nek adódott, így a gyártó által megadott érzékenységi faktort elfogadtam.

A küvetta ablakai optikai minőségű kvarcból (Suprasil) készültek, de természetesen ezek is elnyelik ill. visszaverik a lézerfény kis részét. Egy ablak fénygyengítése közvetlenül nem mérhető. Ezért a küvetta előtt és mögötte mértem az impulzusenergiát, és azzal a feltételezéssel éltem, hogy a két ablak egyforma mértékben csökkenti az intenzitást, amiből egy ablak fénygyengítése, valamint a küvetta belsejébe belépő intenzitás számítható. Néhány esetben azt tapasztaltam, hogy az impulzus energiája a küvetta mögött, áthaladva a két ablakon, jelentősen nagyobb, mint a küvetta előtt. A jelenséget az okozta, hogy a küvetta egyik ablaka tökéletesen párhuzamos volt a lézer ablakával és az ablak által visszavert fény a lézerbe jutott. Ilyenkor az ablak rezonátorként viselkedett, erősítette a lézerhatást. A zavaró hatás kiküszöbölésére a reaktort mindig úgy helyeztem el, hogy annak hossz tengelye kis szöget zárt be a lézer optikai tengelyével.

3.4.3 NO_2 -aktinometria

Annak ellenőrzésére, hogy a fogyási kvantumhatásfok meghatározása mennyire megbízható energiaméréssel, aktinometriás vizsgálatokat végeztem. Aktinometriával meghatározható az energiamérés pontossága, valamint az ablak fénygyengítése és a küvetta geometriája miatti korrekció helyessége. A kémiai aktinométer olyan kémiai rendszer, amiben fény hatására (adott hullámhosszon) olyan reakció játszódik le, melynek kvantumhatásfoka pontosan ismert. Az aktinometriás reakció sebességének mérésével meghatározható a fényelnyelés sebessége, ebből pedig a rendszer abszorbanciájának ismeretében a beeső fotonfluxus.

Az aktinometriás kísérleteket nitrogén-dioxid fotolízisével végeztem. A 300–398 nm hullámhossztartományban az NO_2 fogyási kvantumhatásfoka $\Phi_{\text{NO}_2} = 2,00$ [Troe 2000]. A fotobomlás primer kvantumhatásfoka egységnyi, azonban a keletkező oxigénatom gyorsan továbbreagál NO_2 -vel, így egy foton elnyelése két NO_2 molekula fogyására vezet:

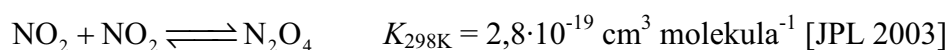


A nitrogén-dioxid fotolízisét az acetonek fotolíziséhez használt küvettaiban, az acetonekhez teljesen hasonló módon végeztem. Az NO_2 koncentrációját abszorpciós spektroszkópiával mértem 435 nm hullámhosszon. Az abszorpciót besugárzás előtt és után,

magában a fotolizáló küvettában állapítottam meg. 435 nm-en az NO₂ fényelnyelésének maximuma van [Burrows 1998], így a legérzékenyebb spektrofotometriás mérésre ez az optimális hullámhossz.

Az abszorpciós méréseket egy számítógéppel összekapcsolt, házi összeállítású UV spektrofotométerrel végeztem. Ennek részei (i) a nagy intenzitású deutérium lámpa (Hamamatsu, L2196), (ii) a kvarcküvetta és az azt kiszolgáló vákuumrendszer, (iii) a monokromátor (Oriel, Model 77200) a hozzá csatlakozó fotoelektron-sokszorozóval (Thorn EMI, 9781B) és (iv) a lock-in erősítő detektor (Oriel, Merlin Radiometry Systems, Model 70100).

A rövid küvettában (4 cm úthossz) viszonylag nagy NO₂ koncentrációt kellett alkalmazni a fényelnyelés változásának pontos meghatározására. Ekkor dimerizációs egyensúlyi reakcióban dinitrogén-tetroxid keletkezik, amelynek koncentrációja nem elhanyagolható, a kiértékeléskor ezt figyelembe kell vennünk.



Egy lehetséges korrekciós eljárás az, ha a fényelnyelés alapján mért NO₂ fogyáshoz hozzáadjuk azt a mennyiséget is, ami a besugárzás előtti és utáni N₂O₄ koncentrációk különbségéből adódik. Az NO₂ bomlási kvantumhatásfokot ezután a korrigált NO₂ fogyásból számítjuk.

3.5 Felhasznált anyagok

A kísérleteimben felhasznált anyagok jellemzőit táblázatos formában adom meg. A 3.5 táblázatban összefoglaltam azt is, hogy az egyes anyagokat melyik kísérletben, illetve milyen módon alkalmaztam.

A gyorsáramlásos kísérletekben, (4-5) és (7-8) reakciók, használt hélium vivőgázt a reaktorba lépése előtt cseppfolyós nitrogénnel hűtött, aktivált szilikagél töltetű csapdán vezettem keresztül a nyomokban előforduló szennyezők (főként víz) eltávolítására. A felsorolt többi gázt közvetlenül a gázpalackból, további tisztítás nélkül alkalmaztam. A folyékony reaktánsokat és segédanyagokat, mielőtt a vákuumkészülékben elegyeket készítettem belőlük, levegőmentesítettem. Ehhez az anyagokat üvegfialában cseppfolyós nitrogénnel kifagyasztottam, majd a nem kondenzálódó gázokat elszívattam róluk. Az eljárást rendszerint 2-3-szor megismétltem.

Anyag	Gyártó	Tisztaság	Reakció	Felhasználás módja
etanol	Merck, Uvasol	min. 99,9%	(1)	reaktáns
2,2-difluor-etanol ^a	Apollo Scientific	>97%	(2)	reaktáns
2,2,2-trifluor-etanol ^a	Sigma-Aldrich	99,5+%	(3)	reaktáns
hélium	Messer-Griesheim	99,996%	(1-3), (4-5)	vivőgáz
argon	Linde Gas	99,999%	(6)	puffergáz
cc. salétromsav (65%) ^b	Carlo Erba		(1-3)	rezonancia lámpában vivőgáz
cc. kénsav (96%) ^b	Carlo Erba		(1-3)	vízmentes HNO ₃ előállításához
dinitrogén-oxid	Linde Gas	99,5%	(1), (3)	hidroxilgyök előállításra
nátrium-nitrit	Sigma-Aldrich	97%		„in situ” salétromsav előállításra
sósav (5% HCl / 4.6 He)	Linde Gas	99,995%		„in situ” salétromsav előállításra
acetyl-fluorid ^c	PCR Inc.	min. 96%	(4)	reaktáns
nitrogén-dioxid ^d	Messer-Griesheim	98%	(4-5)	hidroxilgyök előállításra
hidrogén	Linde Gas	99,98%	(6)	aktinometriás kísérletekben
metil-etil-keton	Sigma-Aldrich	min. 99,7%	(4-5)	hidroxilgyök előállításra
fluor (5% F ₂ / 4.6 He)	Messer-Griesheim		(5)	reaktáns
aceton	Merck, Uvasol	>99,9%	(7)	hidroxilgyök előállításra
perfluor-metilciklohexán	Fluka	~97%	(6)	gázkromatográfiai standard
nitrogén	Messer-Griesheim	99,995%	(6)	puffergáz és GC-vivőgáz
oxigén	Messer-Griesheim	99,995%	(6)	puffergáz
xenon	Messer-Griesheim	99,998%	(7)	reaktáns
acetaldehid	Fluka	>99,5%	(6)	puffergáz
hélium	Linde Gas	99,996%	(7)	reaktáns
aceton	Sigma-Aldrich	99,9+%	(7), (8)	vivőgáz
hidrogén-bromid ^a	Fluka	≥99,8%	(8)	acetilgyök előállításra
			(8)	reaktáns

^a Felhasználás előtt többlépcsős vákuumdesztillációval tisztítottam.

^b Vízmentes salétromsav előállításához 65%-os salétromsavat desztilláltam le vákuumban cc. kénsavból. A salétromsavat a kénsav szintje alá vezettem be a preparáló lombikba, a vizet a kénsav megkötötte, így csak a salétromsav került a cseppfolyós nitrogénnel hűtött szedőbe. A kapott száraz salétromsavat további vákuumdesztillációval tisztítottam, majd -25 °C-on, sötétben tároltam.

^c Az anyagot vákuumdesztillációs tisztítás után cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén tároltam.

^d A palackból hűtött szedőbe kivett nitrogén-dioxidot, az esetleges alacsonyabb oxidációs fokú nitrogén-oxidok eltávolítására, egy napon át oxigén atmoszférában tartottam. Majd vákuumdesztillációs tisztítást követően sötét helyen, üvegfolyóban tároltam.

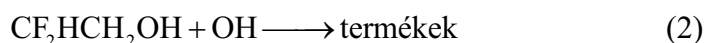
3.5 táblázat. *A kísérletekben felhasznált anyagok származása, tisztasága és a felhasználás módja.*

4. A KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK BEMUTATÁSA ÉS ÉRTÉKELÉSE

4.1 Hidroxilgyök-reakciók vizsgálata

4.1.1 Pszeudo-elsőrendű kinetika

Az (1)-(5) és (8) reakciók bimolekulás sebességi együtthatóinak meghatározását pszeudo-elsőrendű körülmények között hajtottam végre. A reaktánsoknak a szabadgyökhöz képest kellően nagy feleslegben kell jelen lenni ahhoz, hogy a vizsgált reakció sebessége mellett az egyéb versengő reakciók sebessége elhanyagolható legyen. A (2) reakció példáján, $[\text{OH}] \ll [\text{CF}_2\text{HCH}_2\text{OH}]$, a felesleg rendszerint legalább százszoros volt a legkisebb fluor-alkohol koncentráció esetén is. Így a reaktáns koncentrációja a reakció alatt konstansnak tekinthető és a szabadgyök elsőrendű kinetika szerint reagál el. Ilyen körülmények között elegendő a szabadgyök koncentrációjával arányos jellegű nagyságokat mérni, nincs szükség a szabadgyök abszolút koncentrációjának ismeretére. Az LF/RF kísérletek pszeudo-elsőrendű kinetika szerinti kiértékelését a (2) reakció példáján mutatom be.



A hidroxilgyök fogyását a következő differenciálegyenlet fejezi ki:

$$-\frac{d[\text{OH}]}{dt} = k_2[\text{OH}][\text{CF}_2\text{HCH}_2\text{OH}] + k_D[\text{OH}] + k_E[\text{OH}] = k_2'[\text{OH}] \quad (\text{E1})$$

ahol k_2 a meghatározandó bimolekulás sebességi együttható, t a reakcióidő, k_D az OH-gyök detektálási látótérből való kidiffundálására jellemző paraméter és k_E a hidroxilgyököt fogyasztó egyéb elsőrendűnek tekinthető folyamatok sebességi együtthatója. Az LF/RF kísérletekben k_E gyakorlatilag az OH-gyök salétromsavval végbemenő reakciójának pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatója:



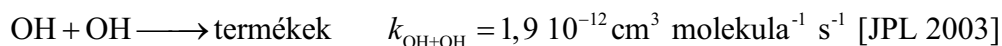
A k_2' -vel jelölt pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatót a hidroxilgyök-koncentráció időfüggéséből határozhatjuk meg. (E1) kifejezést integrálva:

$$\int_0^t \frac{d[\text{OH}]}{[\text{OH}]} = \int_0^t -k_2' dt \quad \rightarrow \quad \ln \frac{[\text{OH}]_t}{[\text{OH}]_0} = -k_2' t \quad \text{ill.} \quad [\text{OH}]_t = [\text{OH}]_0 \exp(-k_2' t) \quad (\text{E2})$$

A kinetikai görbék kiértékelésekor k_2' az illesztő paraméter. Doktori munkámban a paraméterbecslést az esetek többségében a nemlineáris legkisebb négyzetek módszerével, az Origin 6.1 programmal végeztem.

A kísérletek során meghatározzuk a pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatót és ábrázoljuk a $\text{CF}_2\text{HCH}_2\text{OH}$ koncentráció függvényében. A pszeudo-elsőrend teljesülése esetén egyenest kapunk, melynek meredekségéből származtatjuk k_2 -t. A kísérletileg meghatározott pszeudo-elsőrendű együttható mindig tartalmaz a reaktáns koncentrációjától független, additív tagokat is, ami a $k_2' - [\text{CF}_2\text{HCH}_2\text{OH}]$ ábrázolás egyenesének tengelymetszeteként jelentkezik. A lézerfotólízis – rezonancia-fluoreszcencia kísérletekben az egyéb, OH-gyök fogyást okozó folyamat a diffúzió és a gyökforrással lejátszódó reakció. A reakcióelegy 100 mbar nyomásán $k_D = 100\text{--}150 \text{ s}^{-1}$, míg a salétromsav gyökforrás koncentrációjától függően $k_E = 10\text{--}350 \text{ s}^{-1}$ (összehasonlításként: $k_2 [\text{CF}_2\text{HCH}_2\text{OH}] \approx 100\text{--}800 \text{ s}^{-1}$).

Komoly problémát jelentenek azok a reakciók, amelyek a kísérleti körülmények közt nem pszeudo-elsőrendű folyamatként mennek végbe. A koncentrációviszonyok optimális megválasztásával kell biztosítanunk olyan feltételeket, amelyeknél a versengő reakciók jelentéktelenek. Ilyen, zavaró reakció a hidroxilgyök reakciója önmagával, vagy a fotólízis illetve a primer reakció során esetleg keletkező reaktív szabadgyökök OH-gyököt fogyasztó reakciója.



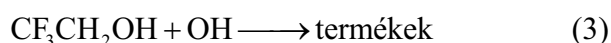
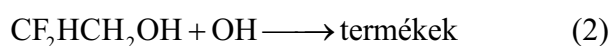
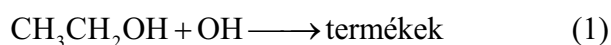
Ahhoz, hogy a vizsgálni kívánt reakciót izolálni lehessen a leginkább zavaró $\text{OH} + \text{OH}$ párhuzamos reakciótól, a következő feltételnek kell teljesülnie:

$$k_2 [\text{OH}][\text{CF}_2\text{HCH}_2\text{OH}] \gg k_{\text{OH}+\text{OH}} [\text{OH}]^2$$

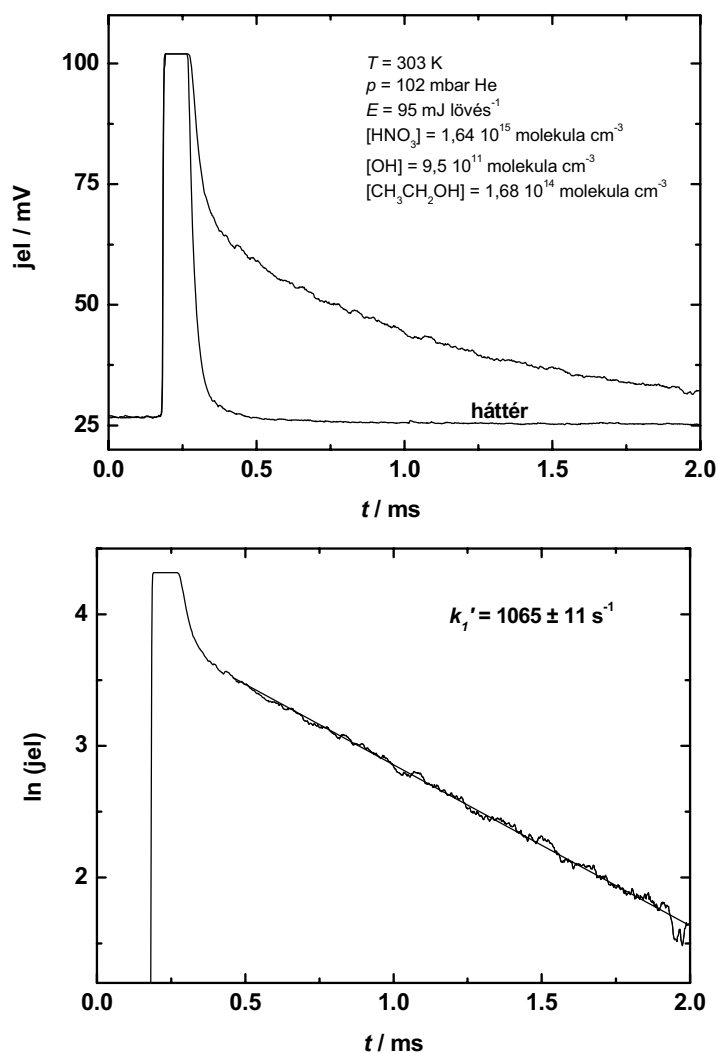
Kulcskérdés tehát a kezdeti gyökkoncentráció alacsony értéken tartása, amit a rendszer jó detektálási érzékenységevel tudunk elérni. Kísérleteim során még a legkedvezőtlenebb esetben is két nagyságrenddel nagyobb volt a vizsgált reakció sebessége az OH-gyök kombinálódási reakciójának sebességéhez képest.

4.1.2 Etanol, 2,2-difluoretanol és 2,2,2-trifluoretanol reakciója hidroxilgyökkel

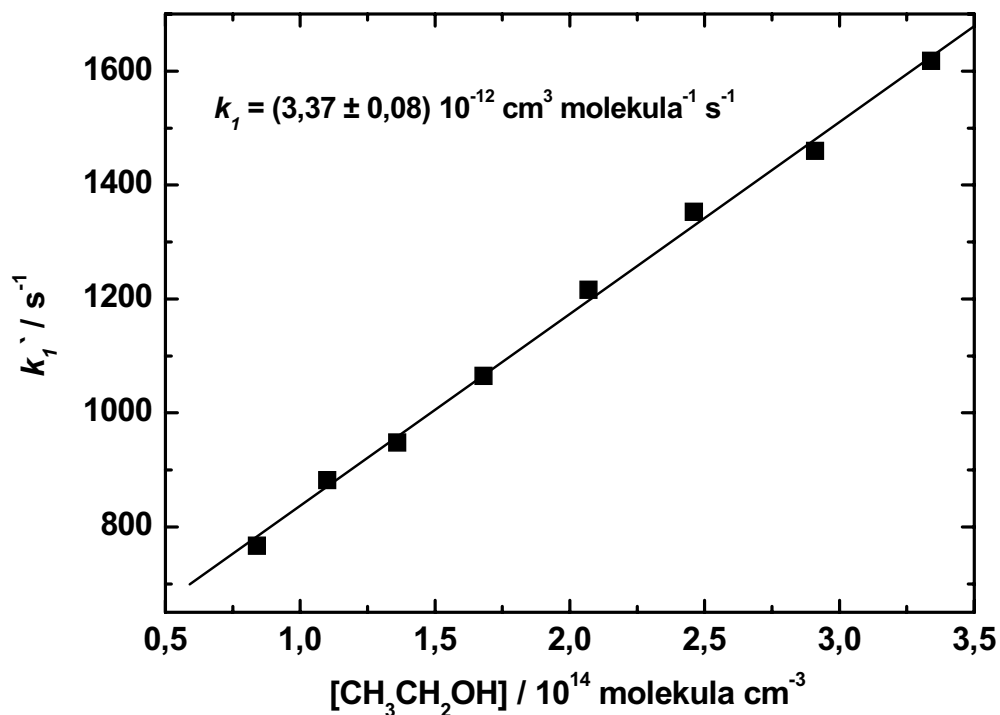
A címben szereplő reakciók bruttó sebességi együtthatóját határoztam meg LF/RF kísérleti technikával, szobahőmérsékleten. Tájékoztató jellegű kísérleteimben különböző OH-gyökforrást alkalmaztam (ld. 3.1.2 szakasz), a rendszeres mérésekben a reakciósebességi együttható értékeket salétromsav 248 nm-es fotólízisével határoztam meg.



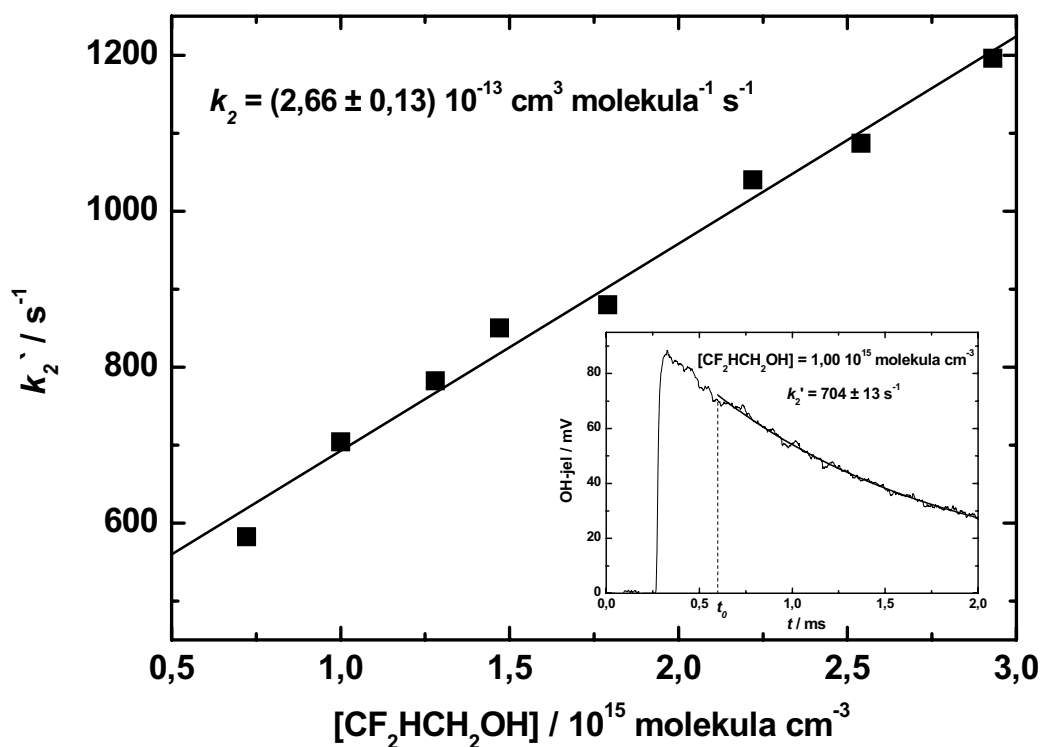
A 4.1 ábrán egy tipikus, ismert etanol koncentráció mellett felvett hidroxilgyök koncentrációprofil, ú.n. „OH-lecsengés” látható. Ezen az ábrán mutatom be az (1) reakció példáján a pszeudo-elsőrendű sebességi együttható meghatározását. Az ábra 2000 lézerpulzust követő mérés átlagát mutatja; a kísérleti körülményeket és a koncentrációkat az ábrán feltüntettem. A háttér mérése az RF-lámpa blokkolása mellett történik, ekkor csak a lézerpulzust követő, szórt fényre jellemző jel gyors lefutása figyelhető meg. A kiértékelés során az OH-lecsengés és a háttér különbségét használtam fel. Az alsó ábrán a háttérrel korrigált OH-lecsengés logaritmusát mutatom be, ami láthatóan lineáris. Az egyenes meredeksége a mért exponenciális lecsengés időállandóját adja meg, ami nem más, mint a pszeudo-elsőrendű sebességi együttható. Tapasztalataim szerint k_i' ($i = 1, 2, 3$) értékei a lineáris ill. nemlineáris paraméterbecslési eljárásokkal 1%-on belül egyeznek, így a mérések kiértékelését sokszor a logaritmizált alakra történő egyenes illesztéssel végeztem.



4.1 ábra. Jellemző LF/RF OH-lecsengés és linearizált ábrázolása.

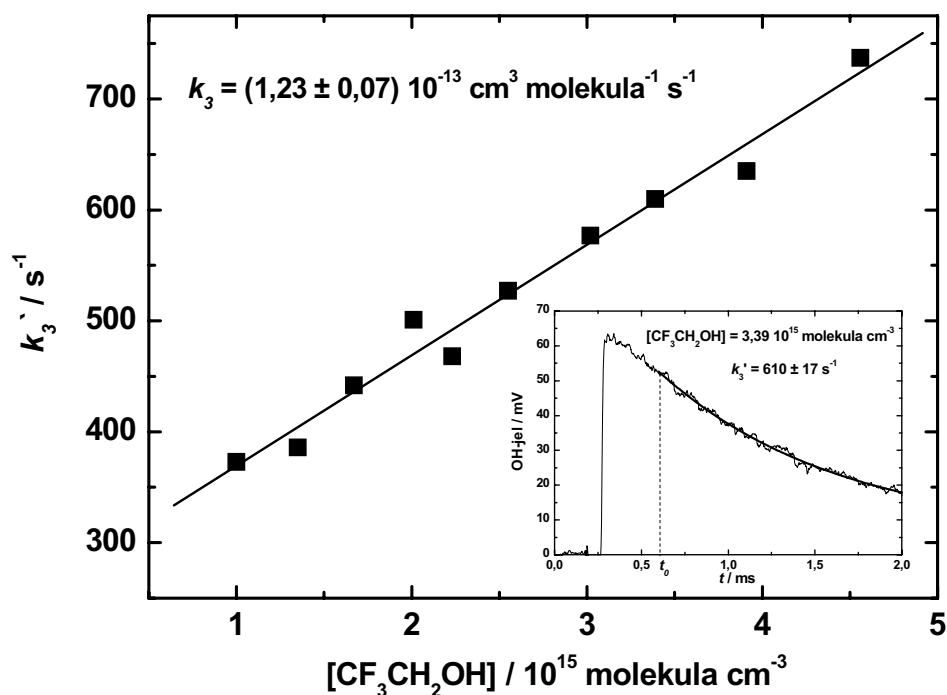


4.2 ábra. Pszeudo-elsőrendű sebességi együttható, k_1' , a $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ koncentráció függvényében ($T = 303 \text{ K}$).



4.3 ábra. Pszeudo-elsőrendű sebességi együttható, k_2' , a $\text{CF}_2\text{HCH}_2\text{OH}$ koncentráció függvényében ($T = 304 \text{ K}$). A beékelte ábrán egy jellemző OH-lecsengési görbe látható.

Egy kísérletsorozatban általában a reaktáns 6-10 különböző koncentrációjánál határoztam meg k' -t, amelyeket az alkohol-koncentráció függvényében ábrázolva lineáris regresszióval becsültem a reakció bimolekulás sebességi együtthatóját. A 4.2–4.4 ábrán egy-egy jellemző példát mutatok be mindhárom (1-3) reakcióra.



4.4 ábra. Pseudo-elsőrendű sebességi együttható, k_3' , a CF_3CH_2OH koncentráció függvényében ($T = 298\text{ K}$). A beékelte ábrán egy jellemző OH-lecsengési görbe látható.

Az illesztett pseudo-elsőrendű együtthatók hibája (lásd a beékelte ábrákon) 1–3% körüli, ami egy kísérletsorozatban belül minden lecsengésre nagyon hasonló érték volt. Így ezekkel a hibákkal a bimolekulás sebességi együttható kiszámításakor nem súlyoztam, a megadott hiba a lineáris regresszió hibája. A 4.2–4.4 ábrákon feltüntetett k_i' -értékek csak az adott kísérletsorozat eredményét jelentik, a végeredményül megadott reakciósebességi együtthatókat több független kísérletsorozattal határoztam meg. A kísérletsorozatok paramétereit és az eredményeket a 4.1 táblázatban foglaltam össze. A táblázat a hőmérsékleten és a kísérleti pontok számán kívül tartalmazza a reaktáns alkohol- illetve fluor-alkohol koncentráció-tartományát és a szélső koncentrációknál mért pseudo-elsőrendű k_i' értékeket. A 4.1 táblázatban megadom továbbá a gyökforrás mért, és a hidroxilgyök becsült koncentrációját. A gyökkoncentráció becsüléséhez a salétromsav koncentrációját, abszorpciós

keresztmetszetét, fotobomlási kvantumhatásfokát és az átlagos impulzusenergiát használtam fel.

Az előző szakaszban tárgyaltak szerint a nagy hidroxilgyök koncentráció az OH + OH reakció megnövekvő jelentősége miatt felülméréshez vezethet. A CF₂HCH₂OH + OH (2) reakció vizsgálata során a hidroxilgyök-koncentrációt több mint egy nagyságrenddel változtattam a kísérletekben (0,1–1,51 10¹² molekula cm⁻³), de a mért sebességi együtthatóban nem tapasztaltam egyirányú változást. Ez közvetlen bizonyíték a mért kinetikai adatok megbízhatóságára. A szokásos rozsdamentes acélból készült reaktor helyett egy kísérletsorozatot kvarcreaktorban hajtottam végre az esetleges heterogén hatások csökkentése érdekében. A 4.1 táblázatban ennek a sorozatnak az eredménye is megtalálható, a kapott sebességi együttható összhangban van a többi kinetikai eredménnyel.

Reakció (i)	Hőmérs. K	Pontok száma	[Reaktáns] 10 ¹⁵ cm ⁻³	k_i' s ⁻¹	k_i 10 ⁻¹³ cm ³ molekula ⁻¹ s ⁻¹	[HNO ₃] 10 ¹⁵ cm ⁻³	[OH] ₀ 10 ¹² cm ⁻³
(1)	299	7	0,09 – 0,32	755 – 1551	34,1 ± 1,2	1,76	1,02
(1)	303	8	0,08 – 0,33	767 – 1618	33,7 ± 0,8	1,64	0,95
(2)	298	7	0,65 – 2,04	636 – 1025	2,24 ± 0,26	1,25	0,88
(2)	303	7	0,73 – 2,83	953 – 1448	2,38 ± 0,27	2,44	1,51
(2)	301	5	0,98 – 2,48	644 – 1046	2,66 ± 0,26	1,49	0,69
(2)	304	8	0,72 – 2,93	582 – 1196	2,66 ± 0,13	1,03	0,93
(2)	302	8	0,55 – 2,63	380 – 985	2,73 ± 0,35	0,27	0,25
(2)	297	8	0,61 – 2,94	327 – 828	2,31 ± 0,43	0,15	0,10
(2)	296	5	0,44 – 1,28	324 – 544	2,75 ± 0,44	0,30	0,21
(2) ^a	298	10	0,55 – 2,93	391 – 1290	2,75 ± 0,28	0,33	0,17
(3)	300	9	0,74 – 4,12	530 – 855	1,28 ± 0,09	1,70	0,98
(3)	298	10	0,98 – 4,51	353 – 766	1,23 ± 0,07	0,34	0,43
(3)	298	10	0,46 – 2,50	366 – 1311	1,00 ± 0,05	0,33	0,43
(3)	297	9	0,77 – 3,28	612 – 839	0,90 ± 0,06	1,60	0,98
(3)	300	8	1,08 – 4,19	612 – 939	1,02 ± 0,07	1,50	0,96
(3)	299	6	1,30 – 4,11	612 – 924	1,14 ± 0,07	1,52	0,94

^a Kvarcreaktorban végrehajtott kísérlet.

4.1 táblázat. Az LF/RF kísérletek összefoglaló táblázata. A hidroxilgyök előállítása HNO₃ 248 nm-es fotolízisével történt.

További felülmérésre vezető tényező lehet a reaktánsok szennyezettsége. Jelentős hibát okozhat például már néhány tized százaléknyi telítetlen vegyület jelenléte is a mintában,

ezek ugyanis gyors addíciós folyamatban reagálnak a hidroxilgyökkel. A reaktánsok tisztaságát gázkromatográfias analízissel ellenőriztem. A vizsgálatokat három különböző típusú oszlopon is elvégeztem (apoláros kapillároszlop, illetve poláros és apoláros töltött oszlopok), de az etanol és az 1,1,1-trifluoretanol esetében egyik oszlopon sem találtam szennyezőanyagot. A 2,2-difluoretanol 0,25% etanolt tartalmazott szennyezőként, ezen kívül 0,1% egyéb, nem azonosított szennyezőanyag fordult elő benne. Az etanol szennyeződés hatását a végeredmény megadásakor (4.2 táblázat) figyelembe vettem, ez ~3% korrekciót jelentett.

Ahogy az előzőekben láttuk, a kísérletekben fellépő rendszeres hibák többnyire felülmérésre vezetnek. A k' pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatót abban az esetben becsüljük alul, ha valamilyen másodlagos reakcióban hidroxilgyök keletkezik. A szerves vegyületek légköri lebomlásában – O_2 jelenlétében – sok esetben keletkezik OH-gyök, ez a reaktor tömítetlensége esetén a kísérleti rendszerben is bekövetkezhet. Ennek ellenőrzésére néhány kísérletet nagy O_2 -koncentráció mellett ($[O_2] \approx 10^{16}$ molekula cm^{-3}), és anélkül is elvégeztem, de a meghatározott k_2' értékek hibahatáron belül megegyeztek.

Az (1)-(3) reakciókra javasolt végső eredményeimet a 4.2 táblázatban adom meg. A végeredmény a 4.1 táblázatban közölt kísérletek eredményeinek ($1/\sigma^2$) értékekkel súlyozott átlaga, a hiba a statisztikai szórás kétszerese.

Reakció (i)	Kísérletsorozatok száma ^a	k_i cm^3 molekula ⁻¹ s ⁻¹
(1)	2 (15)	$(3,38 \pm 0,30) 10^{-12}$
(2)	8 (62)	$(2,52 \pm 0,22) 10^{-13}$
(3)	6 (51)	$(1,06 \pm 0,15) 10^{-13}$

^a zárójelben a kísérleti pontok összes száma szerepel

4.2 táblázat. Az (1)-(3) reakciók bimolekulás reakciósebességi együtthatója. $T = 300 \pm 2$ K; $p = 105 \pm 5$ mbar He.

A kutatási program kezdeti szakaszában számos kísérletet végeztem, amelyekben az OH-gyök előállítására az exciplex lézer 193 nm-es (ArF) fényét használtam. Kapott eredményeimet a 4.3 és 4.4 táblázatban mutatom be, ahol megadom a meghatározott sebességi együtthatók értékeit és a tipikus kísérleti paramétereket is.

A salétromsav 193 nm-es fotolízisével meghatározott sebességi együtthatók (4.3 táblázat) mintegy 20–30%-os felülmérést mutatnak a 4.2 táblázatban megadott eredményekhez képest, amikor az OH-gyököt a salétromsav 248-nm-es fotolízisével

állítottam elő. A felülmérés valószínűleg két okra vezethető vissza. Egyrészt a tipikus OH-gyökkoncentráció a 193 nm-es kísérletekben rendszerint többszöröse volt a 248 nm-es kísérletekének. Másrészt 193 nm hullámhosszon nem zárható ki a vizsgált alkoholok fotolízise, amikor is reaktív szabadgyökök keletkeznek a rendszerben. A potenciális hibaforrások ellenőrzése céljából elvégeztem az *i*-bután + OH reakció kinetikai vizsgálatát is. A kapott sebességi együttható 300 K hőmérsékleten $(2,30 \pm 0,06) 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, ami jól egyezik az irodalommal [Tully 1986]. Tully és munkatársai az *i*-bután + OH reakció tanulmányozásakor N₂O 193 nm-es fotolízisével víz jelenlétében állították elő a hidroxilgyököt és $2,21 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sebességi együttható értéket határoztak meg. A jó egyezés valószínű magyarázata az, hogy az *i*-butános kísérletben a lehetséges hibaforrások jelentősége kisebb. A nagy gyökkoncentráció kevésbé zavaró, mert az *i*-bután + OH reakció mintegy nagyságrenddel gyorsabb még a CF₂HCH₂OH + OH (2) reakciónál is, valamint az *i*-bután fotolízise gyakorlatilag nem megy végbe 193 nm-en.

Reakció (i)	k_i (300 K) $\text{cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Kísérletsorozatok száma ^a	[HNO ₃] 10^{13} cm^{-3}	[OH] 10^{12} cm^{-3}
(2)	$(3,05 \pm 0,41) 10^{-13}$	7 (52)	6	4
(3)	$(1,38 \pm 0,22) 10^{-13}$	14 (92)	12	7
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀ +OH	$(2,30 \pm 0,03) 10^{-12}$	1 (7)	10	8

^a zárójelben a kísérleti pontok összes száma szerepel

4.3 táblázat. 193 nm-es salétromsav fotolízis alkalmazásával végzett kísérletek jellemző paraméterei és eredményei. $T = 298 \pm 2 \text{ K}$; $p = 100 \pm 5 \text{ mbar He}$.

OH-gyökforrásul az N₂O 193 nm-es fotolízisét használva H₂O jelenlétében, mintegy 50%-os felülmérést tapasztaltam. Ennek magyarázata a fenti okokon túl az lehet, hogy nem tudtam kellő vízfelesleget biztosítani (lásd bővebben 3.1.2 szakasz). Ekkor a fotolízisben keletkező szingulett oxigénatom hatására a reaktánsokból részben reaktív alkil- és alkoxilgyökök képződnek, amelyek a vizsgált reakcióval párhuzamosan OH-fogyasztók.

Reakció (i)	k_i (300 K) $\text{cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Kísérletsorozatok száma ^a	[N ₂ O] 10^{14} cm^{-3}	[H ₂ O] 10^{15} cm^{-3}	[OH] 10^{12} cm^{-3}
(1)	$(3,64 \pm 0,30) 10^{-12}$	3 (20)	4	4	4
(3)	$(1,51 \pm 0,06) 10^{-13}$	2 (14)	3	4	4

^a zárójelben a kísérleti pontok összes száma szerepel

4.4 táblázat. 193 nm-es dinitrogén-oxid fotolízis alkalmazásával végzett kísérletek jellemző paraméterei és eredményei. $T = 298 \pm 2 \text{ K}$; $p = 103 \pm 5 \text{ mbar He}$.

4.1.3 Az (1-3) reakciók sebességi együtthatójának összehasonlítása az irodalmi értékekkel

Az (1-3) reakciókra javasolt sebességi együttható értékeket a 4.5 táblázatban hasonlítottam össze a kinetikai irodalomban fellelhető adatokkal.

Reakció (i)	k_i (300 K) $\text{cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Kísérleti technika	Forrás
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{OH}$ (1)	$(3,38 \pm 0.30) 10^{-12}$ $(3,35 \pm 0.09) 10^{-12}$ ^a $(3,21 \pm 0.25) 10^{-12}$	LF/RF LF/LIF kritikai elemzés	jelen munka [Dillon 2004] [Atkinson 2005]
$\text{CF}_2\text{HCH}_2\text{OH} + \text{OH}$ (2)	$(2,52 \pm 0.22) 10^{-13}$ $(4,51 \pm 0.02) 10^{-13}$ ^a $(2,8 \pm 0,3) 10^{-13}$	LF/RF RR/FTIR VLPR/LIF	jelen munka [Sellevåg 2004] [Papadimitriou 2005]
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{OH}$ (3)	$(1,06 \pm 0.15) 10^{-13}$ $(0,96 \pm 0.04) 10^{-13}$ ^a $(1,03 \pm 0.03) 10^{-13}$ $(1,23 \pm 0.02) 10^{-13}$ ^a $(1,02 \pm 0.05) 10^{-13}$ ^b	LF/RF FF/RF FF,LF,DF/LIF RR/FTIR RR/FTIR	jelen munka [Wallington 1988] [Tokuhashi 1999] [Sellevåg 2004] [Hurley 2004]

^a 298 K; ^b 296 K.

4.5 táblázat. Az (1)-(3) reakciókra javasolt sebességi együtthatók összehasonlítása az irodalmi adatokkal.

Az etanol + OH (1) reakció sebességi együtthatójára számos adatot találunk az irodalomban, a 4.5 táblázatban így a legújabb és ezideig legrészletesebb vizsgálatok eredményét ([Dillon 2004]) és az aktuális IUPAC ajánlást szerepeltetem [Atkinson 2005]. Dillon és munkatársai fotolitikus rendszerükben 248 nm-en, H_2O_2 fotolízisével állították elő a hidroxilgyököt, a gyökkoncentrációt pedig LIF-spektroszkópiával detektálták. Az általam mért sebességi együttható igen jól egyezik a hivatkozott két értékkel. Ez azt jelenti, hogy az LF/RF méréseket valószínűleg nem terheli a használt mérőműszerek ill. a kísérletek kivitelezésének hibájából származó rendszeres hiba.

A 2,2-difluoretanol + OH (2) reakció sebességi együtthatójáról egyetlen közlés található az irodalomban [Sellevåg 2004]. Az idézett munkában elvégezték a (3) reakció kinetikai vizsgálatát is. Sellevåg és munkatársai kísérleteikben relatív módszert használtak, a vizsgált reakciók sebességét a jól ismert etán + OH reakció sebességéhez képest határozták meg. A norvég kutatók a méréseiket egy 250 l-es fotolizáló reaktorban hajtották végre,

légköri nyomású szintetikus levegőben, szobahőmérsékleten. A hidroxilgyököt ózon fotolízisével állították elő vízgőz jelenlétében. A reaktorba bemérték az éppen vizsgált fluoretanolt és a referencia reaktánsként használt etánt 2-5 ppm koncentrációban, valamint hozzáadták az ózont (50-100 ppm) és a vízgőzt (500-1000 ppm). A reakcióelegyet az UV-tartományban világító ($\lambda_{\max} = 310$ nm) fénycsővel sugározták be, miközben a fluoralkohol és az etán fogyását infravörös spektroszkópiával követték nyomon. A szerzők által a (2) reakcióra megadott sebességi együttható $\sim 75\%$ -kal haladja meg az általam megállapított értéket. Relatív módszerről lévén szó, az eltérés magyarázható olyan másodlagos reakciók hatásaként, amelyek fogyasztják a 2,2-difluoretanolt, így felülméréshez vezetnek. Rendszeres hibák fellépésére mutat Sellevåg és munkatársai méréseiben az is, hogy a (3) reakcióra meghatározott sebességi együtthatójuk mintegy 20%-kal nagyobb a legjobb irodalmi értékeknél (ld. a 4.5 táblázatban).

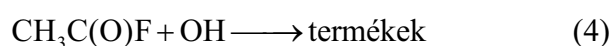
Egy, az osztályunkkal szakmai kapcsolatban álló görög kutatócsoport jelenleg is vizsgálja különböző fluoralkoholok hidroxilgyökkel lejátszódó reakcióját. Eredményeiket még nem publikálták, azonban megkeresésemre $(2,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ előzetes eredményt közöltek a (2) reakció sebességi együtthatójára [Papadimitriou 2005]. Kísérleti munkájukat Papadimitriou és munkatársai abszolút technikával végzik (ld. [Papadimitriou 2003]-ban). A korábban alkalmazott tömegspektrometriás analízis helyett a hidroxilgyök reakciókat újabban LIF detektálással tanulmányozzák. A görög kutatók független, abszolút módszerrel meghatározott reakciósebességi együtthatója jól egyezik saját eredményemmel (ld. a 4.5 táblázatban).

A 2,2,2-trifluoretanol + OH (3) reakciót négy kutatócsoport vizsgálta, abszolút és relatív módszerrel egyaránt (ld. 4.5 táblázat). Wallington és munkatársai a hidroxilgyököt vízgőz villanófény fotolízisével állították elő, az OH-lecsengést pedig RF spektroszkópiával detektálták [Wallington 1988]. Tokuhashi és munkatársai három különböző abszolút módszerrel vizsgálták a reakció kinetikáját. Fotolitikus rendszerekben a hidroxilgyököt H_2O villanófény fotolízisével, illetve N_2O , 193 nm-es exciplex lézer fotolízisével vízgőz jelenlétében állították elő. Gyorsáramlásos rendszerükben a $\text{H} + \text{NO}_2$ reakcióval állították elő az OH-gyököt. Mindhárom kísérleti technika esetén LIF spektroszkópiával detektálták a hidroxilgyököt. A japán kutatócsoport a három kísérleti módszerrel 10%-on belül egyező értéket határozott meg a (3) reakció sebességi együtthatójára.

Hurley és szerzőtársai a (3) reakció kinetikáját szintén a versengő reakciók sebességének összehasonlításán alapuló módszerrel vizsgálták, melyben a reaktánsok fogyását infravörös spektroszkópiával mérték [Hurley 2004]. A hidroxilgyököt metil-nitrit

(CH₃ONO) fotolízisével (végeredményben a HO₂ + NO → HO + NO₂ reakcióval) állították elő, referenciaként az acetilén + OH reakciót használták. Az általuk megadott k_3 sebességi együttható jól egyezik a korábbi abszolút mérések eredményeivel. Az általam javasolt k_3 sebességi együttható hibahatáron belül megegyezik az irodalmi értékekkel, jelentősebb eltérés ismét csak a Sellevåg és munkatársai által közölt értékhez képest állapítható meg.

4.1.4 Acetil-fluorid reakciója hidroxilgyökkel

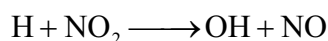
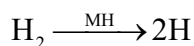


Az acetil-fluorid hidroxilgyökkel lejátszódó reakcióját gyorsáramlásos mérőberendezésben tanulmányoztam. A reakció sebességi együtthatóját szobahőmérsékleten határoztam meg. A méréseket pszeudo-elsőrendű körülmények között, nagy acetil-fluorid felesleg mellett végeztem, a hidroxilgyök koncentrációját rezonancia-fluoreszcencia detektálással mértem.

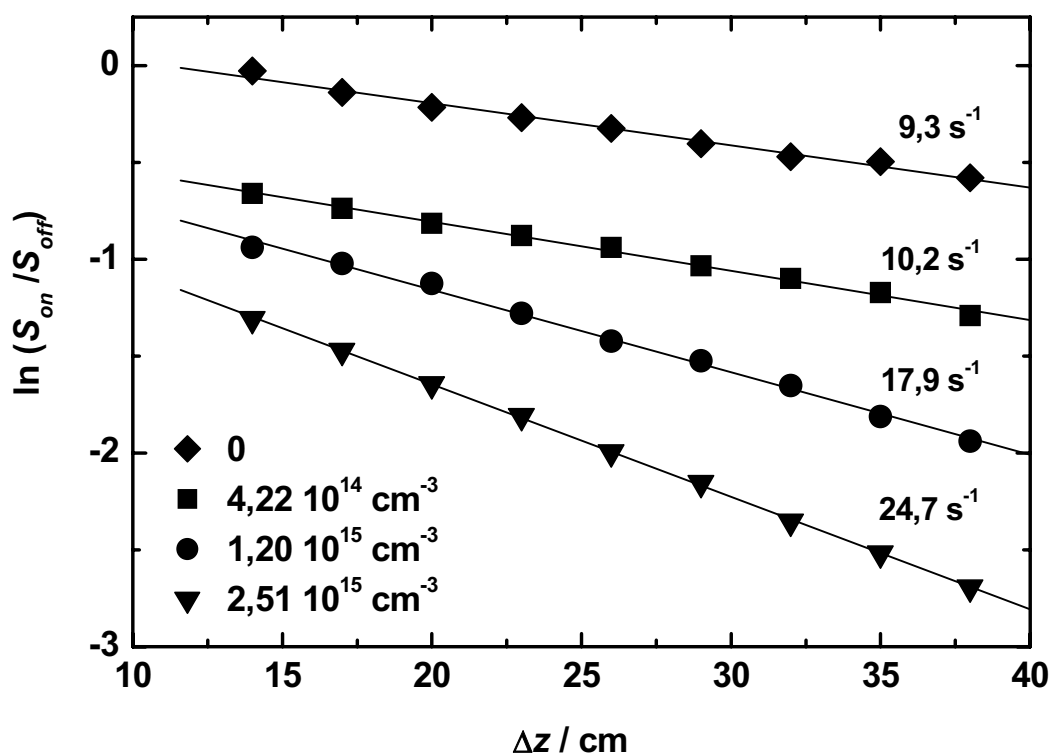
Joggal merül fel a kérdés, hogy e reakció sebességi együtthatóját miért ezzel a viszonylag kevésbé produktív módszerrel határoztam meg. A CH₃C(O)Cl + OH reakció sebességi együtthatóját osztályunkon korábban gyorsáramlásos módszerrel (DF/RF) meghatározták. A kapott eredmény k (298 K) = 1,70 · 10⁻¹⁴ cm³ molekula⁻¹ s⁻¹ [Szilágyi 2005], ami közel egy nagyságrenddel kisebb, mint a legkisebb (k_3) érték, amit az LF/RF technikával mértem. Az F-szubsztitúció hatására az acetil-fluorid várhatóan az acetil-kloridnál is lassabban reagál a hidroxilgyökkel, az ilyen kis reakciósebesség pedig kétségessé teszi az LF/RF módszer alkalmazhatóságát. Ahhoz ugyanis, hogy az LF/RF kísérletben megbízhatóan mérhető, azaz elegendően nagy, pszeudo-elsőrendű k_4' értékeket kapjunk, akkora acetil-fluorid koncentráció szükséges, ami technikailag nehezen biztosítható. A nagy acetil-fluorid koncentráció egyéb kísérleti szempontból is hátrányos lenne. Egyrészt, a fluoreszcenciás jel kioltása révén csökkenti az OH-detektálás érzékenységét, másrészt nagy [CH₃C(O)F] mellett számolnunk kell az acetil-fluorid fotolízisével is. 248 nm-en, ahol a salétromsav fotolízise megbízható OH-gyökforrás, az acetil-fluorid abszorpciós keresztmetszete 4,13 · 10⁻²¹ cm² [Rattigan 1993]. Ez önmagában nem túl nagy érték, de az osztályunkon korábban végzett vizsgálatok szerint, 248 nm-en az acetil-fluorid fotolízisének kvantumhatásfoka jelentékeny, ~0,35 [Förgeteg 1998]. Így a szükséges nagy acetil-fluorid koncentráció (>10¹⁶ molekula

cm⁻³) mellett viszonylag nagy koncentrációban keletkeznének felülmérést okozó reaktív szabadgyökök (CH₃ és C(O)F).

A gyorsáramlásos készülékben a hidroxilgyököt termikusan, a vizsgált reakciótól térben elkülönítve, a mozgatható injektor belsejében állítottam elő a következő folyamatokban:



A hidrogénatom mikrohullámú kisülésben (MH) H₂-tartalmú gázelegyből (nagyon híg H₂/Ar/He) keletkezett, a tapasztalatok szerint ugyanis kevés (10%) Ar hozzákeverése növeli a H₂ disszociációfokát [Farkas 2005]. A H-atomot nitrogén-dioxiddal gyors reakcióban hidroxilgyökké alakítottam. Az áramlási csőreaktorba bevezetett acetil-fluorid a keveredési pontnál reakcióba lépett az injektorból jövő OH-gyökkel, a gyökkoncentrációt (pontosabban a koncentrációval arányos RF-jel nagyságát) a keveredési ponttól ismert távolságokban (Δz), a detektorblokkban mértem. A kísérleti elrendezés a 3.5 ábrán látható.



4.5 ábra. Gyorsáramlásos kísérletekben mért OH-fogyások féllogaritmikus ábrázolásban, különböző acetil-fluorid koncentrációknál. Az ábra jobb oldalán rendre a CH₃C(O)F koncentrációknak megfelelő k₄' értékek szerepelnek.

A gyorsáramlásos módszerrel, ellentétben az LF/RF mérésekkel, egy kísérletben csupán egy pszeudo-elsőrendű sebességi együttható meghatározása történik. A kísérlet folyamán ismert acetil-fluorid koncentráció mellett a Δz távolság függvényében mérjük a hidroxilgyök koncentrációjával arányos RF-intenzitást. A 4.5 ábrán néhány ilyen kísérlet eredményét mutatom be.

Gyorsáramlásos technika esetén is fellépnek olyan folyamatok, amelyek a reaktáns molekula távollétében is fogyasztják a hidroxilgyököt. Kis gyökkoncentrációnál ez a szabadgyök heterogén reakcióban, a reaktor falán bekövetkező fogyását jelenti:



$$-\frac{d[\text{OH}]}{dt} = k_w [\text{OH}]$$

A heterogén „fali reakció” a tapasztalat szerint elsőrendű kinetikát követ, sebességét a fali fogyásra jellemző sebességi együttható, k_w , értéke szabja meg. Az „on-off” mérés technikai fogás alkalmazásával a vizsgált reakció sebességi együtthatóját közvetlenül, a fali reakcióktól mentesen határoztam meg. Ehhez a hidroxilgyök koncentrációjával arányos OH-jel nagyságot az egyes Δz távolságoknál az acetil-fluorid jelenlétében (S_{on}) és távollétében (S_{off}) egyaránt mértem. Az „on” és „off” jelek hányadosának logaritmusát az alábbi összefüggés szerint arányos a meghatározandó k_4' pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatóval:

$$-\ln\left(\frac{S_{on}}{S_{off}}\right) = k_4' \cdot \frac{\Delta z}{v_{lin}} \quad (\text{E3})$$

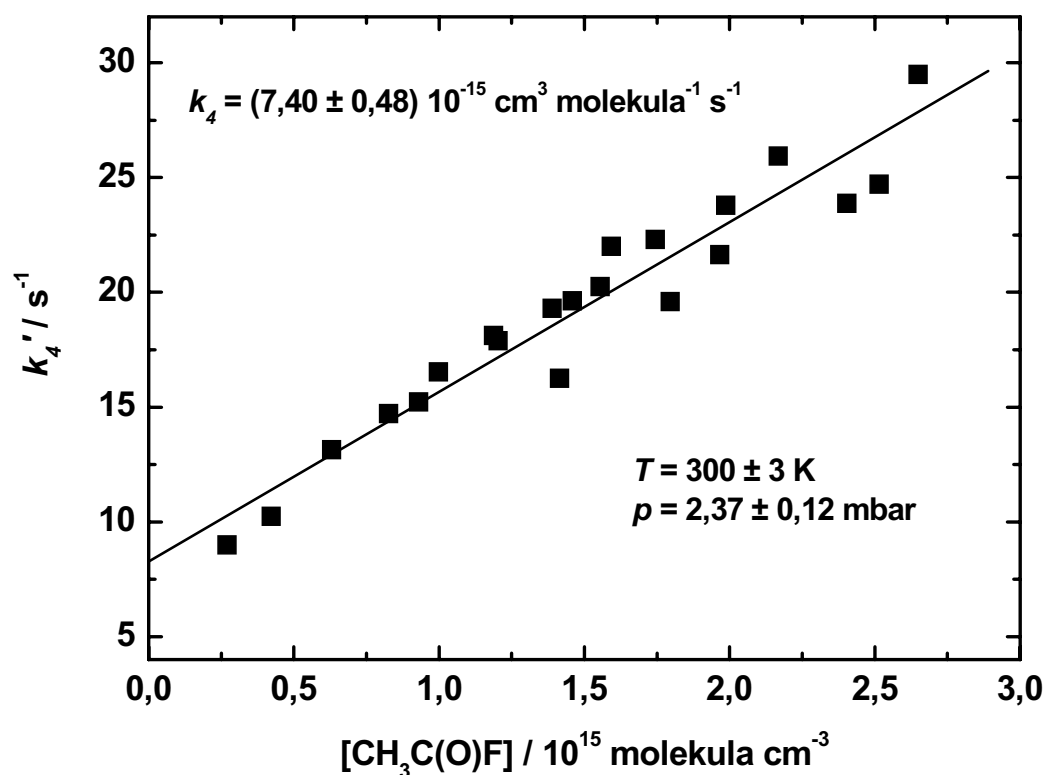
ahol v_{lin} a lineáris gázsebesség a reaktorban [Farkas 2005]. A 4.5 ábrán különböző acetil-fluorid koncentrációknál mért OH-lecsengések láthatóak a fenti egyenletnek megfelelő formában. Az ábrán megadom az acetil-fluorid koncentrációkat és a nekik megfelelő k_4' értékeket is. A rombuszokkal jelölt kísérleti pontokat a reaktáns távollétében mértem, ebben az esetben az y-tengelyen $\ln(S_{off})$ értékeket ábrázoltam, a kapott egyenes meredekségéből pedig a k_w sebességi együttható származtatható. Szembetűnő, hogy az LP/RF módszerrel meghatározható k' értékekhez képest akár 2 nagyságrenddel kisebb pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatók megbízható mérése is lehetséges a gyorsáramlásos reakciókinetikai módszer alkalmazásával.

Az acetil-fluorid + OH reakció bimolekulás sebességi együtthatójának meghatározásához 21 kísérletet végeztem. Ezek eredményét és körülményeit a Függelék F.1 táblázatában foglaltam össze. A 4.6 táblázatban a kísérleti paraméterek intervallumát, a hőmérséklet és nyomás átlagos értékét adom meg.

[CH ₃ C(O)F] 10 ¹⁵ cm ⁻³	k ₄ ' s ⁻¹	k _w s ⁻¹	T K	p mbar	ν _{lin} cm s ⁻¹	[H ₂] 10 ¹² cm ⁻³	[NO ₂] 10 ¹² cm ⁻³
0,27 – 2,65	9,0 – 29,5	5,5 – 18,2	300	2,37	361 – 437	3,35 – 10,66	1,61 – 6,68

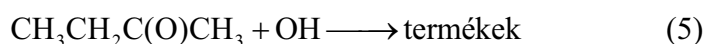
4.6 táblázat. A CH₃C(O)F + OH → termékek (4) reakció gyorsáramlásos kinetikai vizsgálatának kísérleti körülményei és a meghatározott sebességi együtthatók.

Az acetil-fluorid koncentrációjának függvényében ábrázolt pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatók a már levezetett összefüggésnek megfelelően egyenest adnak, melynek meredeksége a reakció bimolekulás sebességi együtthatója. A kísérleti pontokat és az illesztett egyenest a 4.6 ábrán mutatom be. A (4) reakció szobahőmérsékletű sebességi együtthatójának k₄ (300 K) = (7,40 ± 0,48) 10⁻¹⁵ cm³ molekula⁻¹ s⁻¹ értéket határoztam meg, ami a reakció első publikált kinetikai adata.



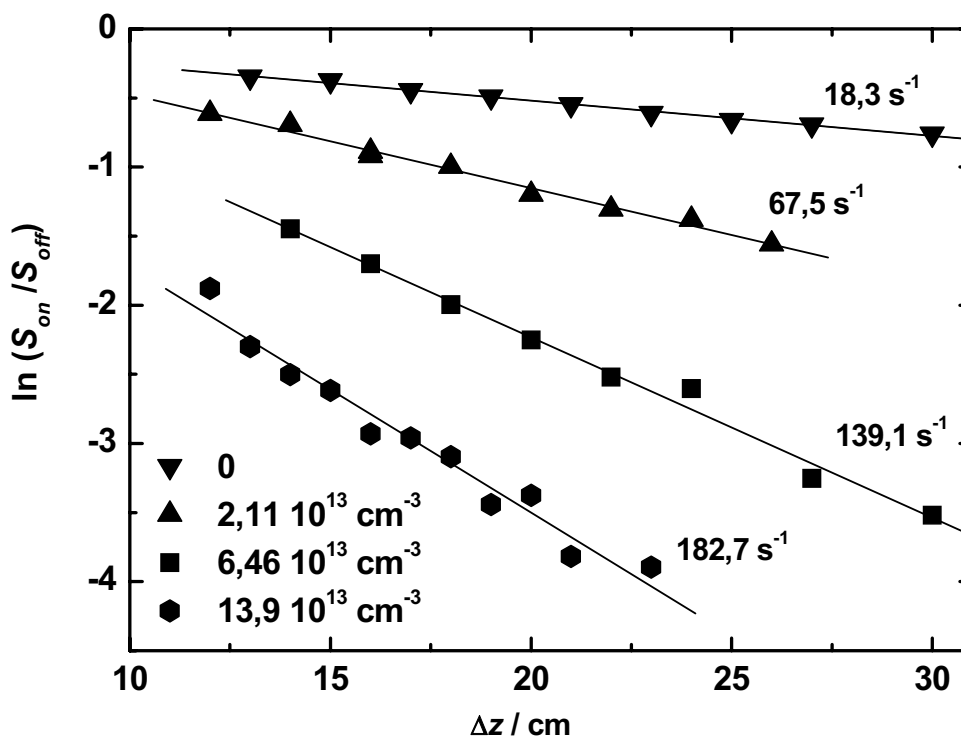
4.6 ábra. Pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatók az acetil-fluorid koncentráció függvényében.

4.1.5 Az metil-etil-keton reakciója hidroxilgyökkel



Az metil-etil-keton és a hidroxilgyök közt lejátszódó reakciót szintén a gyorsáramlásos kinetikai berendezésben (DF/RF) tanulmányoztam, hasonlóan a CH₃C(O)F + OH reakcióhoz.

Néhány próbamérést végeztem a lézerfotolízis rendszerben, de a HONO 351 nm-en végzett fotolízisével nem tudtam kellően nagy OH-koncentrációt előállítani kvantitatív kinetikai mérések elvégzéséhez (ld. 3.1.2 szakasz). A gyökelőállítás szempontjából hatékonyabb rövid hullámhosszú fotolízist kerülni akartam a MEK fotobomlásának zavaró hatása miatt, ezért termikus, gyorsáramlásos technikával végeztem a vizsgálatokat.



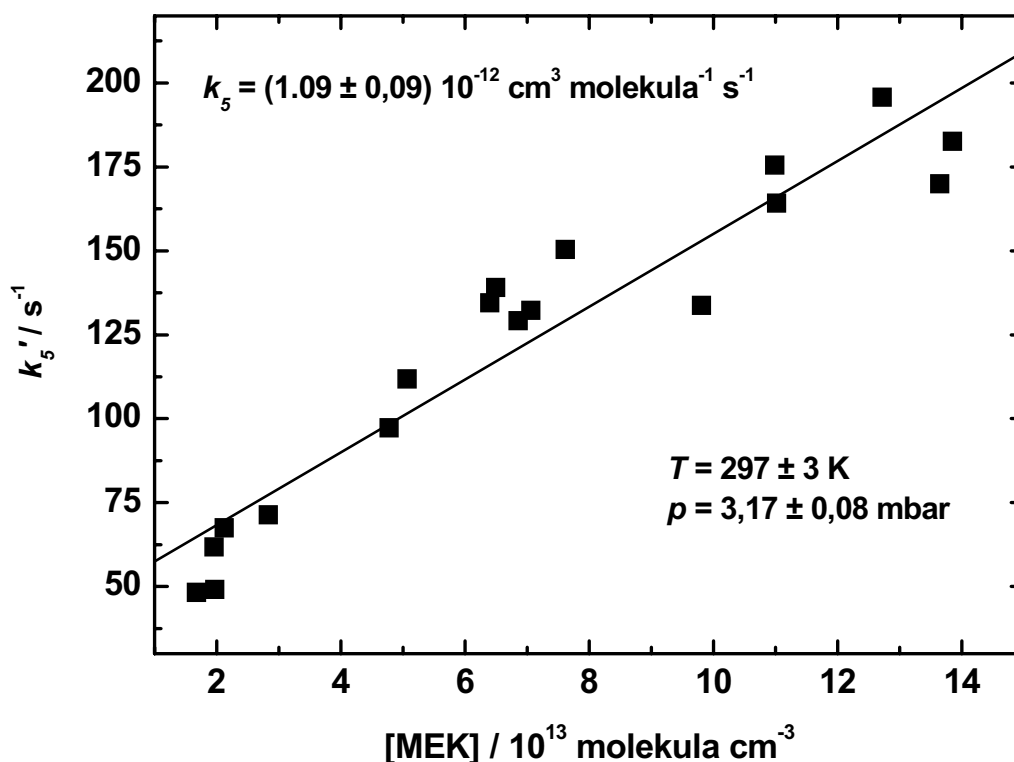
4.7 ábra. Gyorsáramlásos kísérletekben mért OH-fogyások féllogaritmikus ábrázolásban, különböző metil-etil-keton koncentrációknál. Az ábra jobb oldalán rendre a $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5$ koncentrációknak megfelelő k_5' értékek szerepelnek.

Az első mérésekben az $\text{F} + \text{H}_2\text{O}$ gyökforrást alkalmaztam az OH-gyök előállítására. Ennél a gyökforrásnál azonban zavaró fali (heterogén) reakciók léptek fel, amelyek meggátolták megbízható sebességi együtthatók mérését. A tapasztalt jelenség az volt, hogy miután megszüntettem a metil-etil-keton reaktáns bevezetését a reaktorba („off” eset), csak nagyon hosszú beállási idő után alakult ki újra stacionárius hidroxilgyök koncentráció a detektorblokkban. A rendszeres kinetikai méréseket ezért a $\text{H} + \text{NO}_2$ gyökforrással végeztem (ld. 4.1.4 szakasz). A 4.7 összefoglaló táblázatban a kísérleti paraméterek jellemző értékeit ill. intervallumát tüntettem fel, míg az egyes kísérletek eredményét és összes adatát a Függelék F.2 táblázatában adom meg. A 4.7 ábrán néhány jellemző OH-lecsengést mutatok be az (E3) összefüggésnek megfelelő féllogaritmikus ábrázolásban. Ebben az ábrázolásban a kísérleti

pontok egyenest határoznak meg, amelyek meredekségéből a 4.7 ábrán feltüntetett k_5' pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatókat származtattam.

[MEK] 10^{13} cm^{-3}	k_5' s^{-1}	k_w s^{-1}	T K	p mbar	v_{lin} cm s^{-1}	[H ₂] 10^{12} cm^{-3}	[NO ₂] 10^{12} cm^{-3}
1,67 – 13,85	48,3 – 195,8	18,3 – 62,0	297	3,17	1040 – 1127	0,81 – 5,18	0,98 – 6,95

4.7 táblázat. A $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{termékek}$ (5) reakció vizsgálatának kísérleti körülményei és a meghatározott sebességi együtthatók.



4.8 ábra. Pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatók az metil-etil-keton koncentráció függvényében.

A mért k_5' pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatókat a $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$ koncentrációival szemben ábrázolva a 4.8 ábrán mutatom be. Az ábrázolásból egyenest kaptam, melynek meredeksége a $\text{MEK} + \text{OH}$ (5) reakció bimolekulás sebességi együtthatóját adja meg. Az eredményül kapott, javasolt érték: k_5 (297 K) = $(1,09 \pm 0,09) 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. A kísérleti pontok szórása jelentős (ld. a 4.8 ábrát), a relatív hiba mintegy kétszer nagyobb, mint az acetil-fluorid + OH (4) reakcióra azonos kísérleti eljárással meghatározott sebességi együttható hibája. Az OH-gyök „fali fogyására” jellemző k_w értékek

nagyobbak az osztályunkon korábban tapasztaltnál [Vasvári 2001], ami növeli az egyes kísérletek lehetséges hibáját. Ezért azt tervezem, hogy a későbbiekben más falborítású reaktorban végzem el a kísérleteket, az eredmények megbízhatóságának ellenőrzése céljából.

k_5 (298 K) $\text{cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Kísérleti technika	Forrás
$(1,09 \pm 0,09) 10^{-12}$ ^a	DF/RF	jelen munka
$(1,15 \pm 0,05) 10^{-12}$ ^b	FF/RF	[Wallington 1987]
$(1,19 \pm 0,09) 10^{-12}$	LF/LIF	[Le Calvé 1998]

^a 297 K; ^b 296 K

4.8 táblázat. *A $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{OH} \rightarrow$ termékek (5) reakcióra meghatározott sebességi együttható összehasonlítása az irodalmi adatokkal.*

A 4.8 táblázatban hasonlítottam össze az metil-etil-keon + OH \rightarrow termékek (5) reakció sebességi együtthatójára abszolút technikával mért irodalmi értékeket saját kísérleti eredményemmel. Látható, hogy a reakció kinetikáját ezideig csak fotolitikus módszerekkel tanulmányozták.

Wallington és munkatársai a hidroxilgyököt vízgőz fotolízisével állították elő, UV-villanófénylámpa ($\lambda \geq 165$ nm) fényét használva [Wallington 1987]. Az OH-gyök pszeudo-elsőrendű fogyási kinetikáját rezonancia-fluoreszcenciás detektálással határozták meg. Le Calvé és szerzőtársai hidrogén-peroxid 248 nm-es impulzuslézer-fotolízisével állították elő az OH-gyököt, amelynek lecsengését LIF-spektroszkópiával analizálták [Le Calve 1998]. Wallington és munkatársai kísérletükben igen rövid hullámhosszú fotolizáló fényforrást és, a kevésbé érzékeny detektálási módszer miatt, viszonylag nagy OH-koncentrációkat alkalmaztak. Ilyen kísérleti paraméterek mellett nem zárható ki az metil-etil-keon reaktáns jelentős mértékű fotolízise, ami az OH + szabadgyök reakciók miatt felülméréshez vezethet. Le Calvé és munkatársai kísérletében a hosszabb fotolizáló hullámhossz és az érzékenyebb detektálás miatt a reaktáns fotolízise kevésbé jelentős hibaforrás. Mindezek ellenére, kissé meglepő módon, a két kutatócsoport által közölt eredmény hibahatáron belül megegyezik.

Az általam meghatározott k_5 reakciósebességi együttható jól egyezik a hivatkozott két irodalmi adattal. A gyorsáramlásos és fotolitikus eljárással mért sebességi együttható kölcsönösen megerősíti egymást.

Az itt közölt sebességi együttható a MEK + OH (5) reakcióra egy hosszabb kutatási program első eredménye, ugyanis terveink közt szerepel a k_5 sebességi együttható hőmérsékletfüggésének felderítése és a termékképződési arányok meghatározása is.

4.1.6 Molekulaszerkezet és reaktivitás kapcsolatának vizsgálata

A fluorszubsztitúció hatása a reaktivitásra

A 4.9 táblázatban az etán és az etanol, valamint néhány fluorozott származékuk hidroxilgyökkel lejátszódó reakciójának sebességi együtthatóját hasonlítottam össze. Az OH-gyök ezekkel a szerves molekulákkal hidrogénlehasítási reakcióban reagál el. A fluorszubsztitúció, a fluoratomok számától függően, lecsökkenti az OH-gyökkel szembeni reaktivitást, amint az a 4.9 táblázatban az etán és az etanol esetében is látható. A hatás nemlineáris, etán esetében például a di- és tri-, míg az etanolnál a mono- és difluor származék reaktivitása közt a legnagyobb az eltérés. A csökkent reaktivitást azzal magyarázhatjuk, hogy az OH-gyök elektrofil támadó, az erősen elektronszívó fluoratom pedig csökkenti az elektronsűrűséget a C–H kötések hidrogénatomján. Ezzel összhangban, az elektronküldő OH-csoport beépítése a molekulába növeli az OH-gyökkel szembeni reaktivitást, az etanol ~14-szer gyorsabban reagál hidroxilgyökkel, mint az etán. A hidroxilcsoport reaktivitást növelő hatása a fluorszubsztituált etánszármazékoknál is megfigyelhető, de ez a hatás a fluorozottság fokával szintén erősen nemlineáris módon változik.

RH	k_{RH+OH} (kísérleti)	$k_{etanol+OH} /$ k_{RH+OH}	k_{RH+OH} (SAR1) ^d	SAR1 / kísérleti	k_{RH+OH} (SAR2) ^e	SAR2 / kísérleti
CH ₃ CH ₃	2,40 10 ⁻¹³ b	14,1	2,72 10 ⁻¹³	1,13	3,70 10 ⁻¹³	1,54
CH ₃ CH ₂ OH	3,38 10 ⁻¹² a	1	3,61 10 ⁻¹²	1,07	3,75 10 ⁻¹²	1,11
CFH ₂ CH ₂ OH	1,70 10 ⁻¹² c	1,99	2,27 10 ⁻¹²	1,34	2,88 10 ⁻¹³	0,12
CF ₂ HCH ₂ OH	2,52 10 ⁻¹³ a	13,4	6,18 10 ⁻¹³	2,45	1,29 10 ⁻¹³	0,52
CF ₃ CH ₂ OH	1,06 10 ⁻¹³ a	31,9	4,04 10 ⁻¹³	3,81	1,00 10 ⁻¹³	0,94
CFH ₂ CH ₃	2,2 10 ⁻¹³ b	15,4	1,71 10 ⁻¹³	0,77	9,28 10 ⁻¹⁴	0,42
CF ₂ HCH ₃	3,40 10 ⁻¹⁴ b	99,4	5,20 10 ⁻¹⁴	1,53	3,47 10 ⁻¹⁴	1,02
CF ₃ CH ₃	1,30 10 ⁻¹⁵ b	2600	9,66 10 ⁻¹⁵	7,43	1,07 10 ⁻¹⁵	0,82

^a saját mérés (300 K); ^b [JPL 2003]; ^c [Rajakumar 2005]; ^d [Kwok 1995]; ^e [Tokuhashi 1999]

4.9 táblázat. Az etán és az etanol, valamint fluorozott származékaik OH-gyökkel lejátszódó reakciójának kísérleti és SAR-módszerekkel becsült sebességi együtthatója, cm³ molekula⁻¹ s⁻¹ egységben, 298 K-en.

Az említett induktív hatások mellett a C–H kötések kötődisszociációs energiája is erősen befolyásolja a reaktivitást. Szubsztituálatlan szénhidrogénekben a magasabb rendű C–H kötéshez tartozik kisebb kötődisszociációs energia [Berkowitz 1994]. Az etanol + OH reakcióban főleg a metilén csoportról történik a H-lehasítás [Jimenez 2003], itt a szekunder

C–H kötés kisebb erőssége és az OH-csoport elektronküldő hatása együttesen érvényesül. A metilén-csoportról történő H-absztrakció jellemző az etanol 2-es C-atomon helyettesített fluorszármazékaira is [Rajakumar 2005], [Papadimitriou 2005].

A hidroxilgyök légkörkémiailag jelentősége miatt nagyon sok szerves vegyület OH-gyökkel lejátszódó reakciójára határoztak meg kinetikai adatokat a szakirodalomban. A rendelkezésre álló nagy adatbázis lehetővé tette a szerves molekulák molekuláris paramétereinek és reaktivitásuk közötti korrelációk felkutatását és olyan módszerek kidolgozását, amivel becsülni lehet kísérletileg nem vizsgált hidroxilgyök-reakciók sebességi együtthatóját. A legelterjedtebben használt ilyen eljárás az Atkinson által javasolt – a szerkezet és a reaktivitás közötti kapcsolaton alapuló – úgynevezett SAR-módszer (Structure Activity Relationship) [Atkinson 1985]. Atkinson módszere azon a feltételezésen alapul, hogy a $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$, $>\text{CH}-$ és $-\text{OH}$ csoportokról történő H-lehasítás sebességi együtthatója csak a csoporthoz közvetlenül kapcsolódó funkciós csoportok (X, Y, Z) minőségétől függ:

$$k(\text{CH}_3 - \text{X}) = k_{\text{CH}_3} F(\text{X})$$

$$k(\text{Y} - \text{CH}_2 - \text{X}) = k_{\text{CH}_2} F(\text{X}) F(\text{Y})$$

$$k(\text{Y} - \text{CH} - (\text{X}) - \text{Z}) = k_{\text{CH}} F(\text{X}) F(\text{Y}) F(\text{Z})$$

$$k(\text{OH} - \text{X}) = k_{\text{OH}} F(\text{X})$$

Ahol k_{CH_3} , k_{CH_2} , k_{CH} és k_{OH} a $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$, $>\text{CH}-$ és $-\text{OH}$ csoportokról történő H-lehasítási reakció sebességi együtthatója amennyiben egy adott standard funkciós csoport kapcsolódik hozzájuk, valamint $F(\text{X})$, $F(\text{Y})$, $F(\text{Z})$ a kapcsolódó funkciós csoportok csoportreaktivitási együtthatója. Atkinson standardnak a metilcsoportot választotta ($\text{X} = \text{Y} = \text{Z} = \text{CH}_3$), ennek a definíció szerint egységnyi a csoportreaktivitási együtthatója, $F(\text{CH}_3) = 1$. A molekula reakciósebességi együtthatóját az OH-gyökkel történő reakciójában a H-lehasítási reakciósebességi együttható hozzájárulásainak összege adja. A $\text{CF}_2\text{H}-\text{CH}_2-\text{OH}$ molekulán bemutatva az eljárást:

$$k(\text{CF}_2\text{HCH}_2\text{OH} + \text{OH}) = k_{\text{CH}} F(\text{F}) F(\text{F}) F(\text{CH}_2) + k_{\text{CH}_2} F(\text{CF}_2\text{H}) F(\text{OH}) + k_{\text{OH}} F(\text{CH}_2)$$

A különböző funkciós csoportok csoportreaktivitási együtthatóit Atkinson a nagyszámú kinetikai adatra történő globális paraméterillesztéssel határozta meg [Atkinson 1985]. Kwok és Atkinson egy későbbi munkájában az újabb mérési eredmények felhasználásával felújította a reakciósebességi együtthatók becsüléséhez használt csoportreaktivitási értékeket [Kwok 1995]. Az akkor ismert közel 500, szerves vegyület + OH-gyök reakciónak a sebességi együtthatóját a SAR-módszer az esetek 90%-ában 2-es

faktoron belül megadja. Kwok és Atkinson közleményében elismeri, hogy a módszerük a halogénezett alkánok és éterek reakcióira kevésbé megbízható, a kísérleti sebességi együtthatókhöz képest esetenként jelentősen eltérő becslést szolgáltat. A 4.9 táblázatban – a SAR1 jelölésű oszlopban – megadom a Kwok és Atkinson módszerével becsült sebességi együtthatókat, majd a becsült és a kísérleti együtthatók hányadosát. Nagyobb eltérés a kísérleti és a számított értékben a 2,2-difluoretanol, a 2,2,2-trifluoretanol és az 1,1,1-trifluoretán esetén mutatkozik.

Tokuhashi és munkatársai fluoralkoholok hidroxilgyökkel lejátszódó reakciójának kinetikáját vizsgálták és megállapították, hogy a fentiekben vázolt SAR-módszer csak nagy hibával becsli a kísérleti sebességi együtthatókat [Tokuhashi 1999]. Ezért Atkinson módszere alapján új eljárást dolgoztak ki a fluor-tartalmú szerves vegyületek (alkánok, alkoholok és éterek) és az OH-gyök közti H-lehasítási reakciók sebességi együtthatójának előrejelzésére. Eljárásuk abban új, hogy figyelembe veszi annak a szinergikus hatását, ha adott C-atomhoz több azonos atom vagy funkciós csoport, illetve több fluortartalmú funkciós csoport kapcsolódik. A 4.9 táblázatban megadom – a SAR2-vel jelölt oszlopban – a Tokuhashi és szerzőtársai módszerével becsült sebességi együtthatókat, valamint a becsült és a kísérleti értékek hányadosát. Elmondható, hogy a többszörösen fluorozott etánszármazékokra és a 2,2,2-trifluoretanolra a japán kutatók eljárása sokkal pontosabb sebességi együtthatót szolgáltat, mint az Atkinson-féle SAR-módszer. Ennek véleményem szerint az az oka, hogy csak a fluorozott szénhidrogének kinetikai adataival végezték a globális paraméterbecslést, amely így pontosabb csoportreaktivitási értékeket szolgáltat az adott reakcióhalmazra. Ezzel szemben a 2-fluoretanolra és a 2,2-difluoretanolra, amelyekre akkoriban nem állt rendelkezésre kísérleti adat, a módszer többszörösen alulbecsli az OH-reakció sebességi együtthatóját (ld. a 4.9 táblázatban). Vagyis a japán kutatók eljárása a viszonylag kisszámú adatra történő illesztés és a fluorsubsztitúció hatására a reaktivásban bekövetkező nemlineáris hatások miatt, kevésbé alkalmas az OH-reakciók sebességi együtthatójának előrejelzésére.

A freonhelyettesítő anyagok egyre elterjedtebb használata, és a SAR-módszerek említett hiányosságai megerősítik a pontos laboratóriumi kinetikai mérések fontosságát a fluorozott vegyületek OH-gyökkel végbemenő reakciói körében.

A molekulaszervezet és reaktivitás kapcsolata az OH-gyök és karbonilok reakciójában

A 4.10 táblázatban az osztályunkon vizsgált néhány karbonilvegyület + hidroxilgyök reakció sebességi együtthatóját hasonlítottam össze. A vizsgált karbonilmolekulák közös

jellemzője, hogy a különböző funkciós csoportok acetylsoporthoz kapcsolódnak. Az acetonban csak primer C–H kötések vannak a két egyenrangú metilsoporton, így az OH-gyök H-lehasítási reakciója viszonylag lassú. Az egyik metilsoportot etilsoportra cserélve, a reakciósebességi együttható ~6-szorosára nő. Ennek a jelentős változásnak az oka az, hogy az metil-etil-keton molekulában két szekunder hidrogénatom található, ráadásul a szénatomjuk elektronküldő metilsoporthoz kapcsolódik. Az acetyl-kloridban az aceton egyik metilsoportját elektronszívó Cl-atomra cseréljük, a reakciósebességi együttható ennek megfelelően jelentősen, kb. 1/10-ed részére csökken. Az acetyl-fluorid esetén a még elektronegatívabb F-atom hatására a sebességi együttható mintegy huszadrészére csökken az aceton-reakcióhoz képest. Az acetaldehidben a C=O kötéshez kapcsolódó H-atom kötődisszociációs energiája kicsi (ld. a 4.2.12 szakaszban) a kötés C-atomja pedig további elektronküldő csoportokhoz kapcsolódik, így az acetaldehid az acetonnál 2 nagyságrenddel gyorsabban reagál a hidroxilgyökkel.

RH	k_{RH+OH} (kísérleti)	$k_{aceton+OH} /$ k_{RH+OH}	k_{RH+OH} (SAR) ^g	SAR / kísérleti
CH ₃ C(O)CH ₃	1,73 10 ⁻¹³ d	1	2,04 10 ⁻¹³	1,13
CH ₃ C(O)CH ₂ CH ₃	1,09 10 ⁻¹² a, b	0,16	9,70 10 ⁻¹³	0,89
CH ₃ C(O)Cl	1,70 10 ⁻¹⁴ e	10,2	9,11 10 ⁻¹⁵	0,54
CH ₃ C(O)F	7,40 10 ⁻¹⁵ a, c	23,4	–	–
CH ₃ C(O)H	1,69 10 ⁻¹¹ f	0,01	1,70 10 ⁻¹¹	1,01

^a saját mérés; ^b 297 K; ^c 300K; ^d [Vasvári 2001]; ^e [Szilágyi 2005]; ^f [Dóbé 1989]; ^g [Kwok 1995]

4.10 táblázat. *Karbonilvegyületek OH-gyökkel lejátszódó reakciójának kísérleti és SAR-módszerrel becsült sebességi együtthatója, cm³ molekula⁻¹ s⁻¹ egységben, 298 K-en.*

A 4.10 táblázatban feltüntettem az Atkinson-féle SAR-eljárással számított RH + OH reakciósebességi együtthatókat is [Kwok 1995]. Acetonra, metil-etil-ketonra és acetaldehidre a módszer nagyon jó becslést szolgáltat. Az acetyl-klorid + OH reakció sebességi együtthatóját azonban jelentősen alulbecsli. Ennek az az oka, hogy a reakcióra csak egyetlen kinetikai adat található az irodalomban, $k(\text{CH}_3\text{C(O)Cl} + \text{OH}) = 9,1 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [Nelson 1990], és mivel egyéb karbonsav-kloridra egyáltalán nincsen irodalmi kinetikai adat, Kwok és Atkinson a C(O)Cl-csoport csoportreaktivitási értékét ebből a sebességi együtthatóból származtatta. A 4.9 táblázatban látható, hogy a Kwok és Atkinson közleményében megadott $F(\text{C(O)Cl})$ értékkel éppen $9,1 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sebességi együttható adódik a reakcióra. Véleményem szerint az osztályunkon abszolút kinetikai

módszerrel meghatározott $k(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Cl} + \text{OH}) = 1,70 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sebességi együttható [Szilágyi 2005] lényegesen megbízhatóbb, mint a korábbi irodalmi adat, amit egy komplex reakciómechanizmus alapján származtattak és nem közvetlen méréssel határoztak meg [Nelson 1990]. Karbonsav-fluorid hidroxilgyökkel lejátszódó reakciójára nincs kinetikai adat az irodalomban, így az $F(\text{C}(\text{O})\text{F})$ csoportreaktivitási együttható értékét nem tudták megadni a korábbi szerzők. Így saját, és kollégáim kísérleti eredményei alapján az $F(\text{C}(\text{O})\text{Cl}) = 0,125$ és $F(\text{C}(\text{O})\text{F}) = 0,054$ csoportreaktivitási értékeket javaslom az OH-gyök reakciók sebességi együtthatóinak becsléséhez. A javasolt $F(\text{C}(\text{O})\text{F})$ érték, ismereteim szerint, az első ilyen adat a szakirodalomban.

4.2 Az aceton légköri fotokémiájának laboratóriumi vizsgálata

4.2.1 A fogyási kvantumhatásfok kiszámítása LF/GC kísérletekből

Az impulzuszérezéssel történő besugárzás eredményeinek kiértékeléséhez az alábbiakban levezeték egy egyszerű összefüggést, amely n számú lövés után megadja a fotolízis után megmaradt aceton koncentrációját. A levezetéshez induljunk ki a Lambert-Beer törvényből, először egyetlen lézertörésre számolva és feltételezve, hogy a teljes térfogatot besugározzuk.

$$I = I_0 \exp(-\sigma_{ac} \cdot [\text{Ac}]_0 \cdot l) \quad (\text{E4})$$

ahol I és I_0 az acetont tartalmazó és az üres küvetta átmenő fényintenzitás (fotonok száma), σ_{ac} az aceton abszorpciós keresztmetszete a fotolízis hullámhosszán ($\text{cm}^2 \text{ molekula}^{-1}$), $[\text{Ac}]_0$ az aceton koncentrációja (molekula cm^{-3}), és l a küvetta optikai úthossza (cm). Fejezzük ki I_0 segítségével az elnyelt fotonok számát:

$$I_0 - I = I_0(1 - \exp(-\sigma_{ac} \cdot [\text{Ac}]_0 \cdot l)) \quad (\text{E5})$$

Amennyiben a fényelnyelés kismértékű ($\sigma_{ac} \cdot [\text{Ac}]_0 \cdot l \ll 1$), sorbafejtéssel kapjuk:

$$I_0 - I = I_0(1 - \exp(-\sigma_{ac} \cdot [\text{Ac}]_0 \cdot l)) \cong I_0 \cdot \sigma_{ac} \cdot [\text{Ac}]_0 \cdot l \quad (\text{E6})$$

Az egy lézerimpulzus hatására bekövetkező koncentráció-csökkenést az impulzus alatt a küvetta teljes térfogatában (V, cm^3) a következőképpen fejezhetjük ki:

$$[\text{Ac}]_{\text{fogyás}} = I_0 \cdot \Phi_6 \cdot \sigma_{ac} \cdot [\text{Ac}]_0 \cdot l \cdot \frac{1}{V}$$

ahol Φ_6 az aceton fogyási kvantumhatásfoka. A küvetta keresztmetszetének segítségével (D, cm^2) bevezetve a lézerfluxust ($F, \text{foton cm}^{-2}$) az alábbi képletet kapjuk:

$$[\text{Ac}]_{\text{fogyás}} = I_0 \cdot \frac{l}{V} \cdot \Phi_6 \cdot \sigma_{ac} \cdot [\text{Ac}]_0 = \frac{I_0}{D} \cdot \Phi_6 \cdot [\text{Ac}]_0 \cdot \sigma_{ac} = F \cdot \Phi_6 \cdot [\text{Ac}]_0 \cdot \sigma_{ac}$$

Fejezzük ki az egy lövés utáni acetonszintet:

$$[\text{Ac}]_1 = [\text{Ac}]_0 - [\text{Ac}]_{\text{fogyás}} = [\text{Ac}]_0 - F \cdot \Phi_6 \cdot [\text{Ac}]_0 \cdot \sigma_{ac} = [\text{Ac}]_0 (1 - F \cdot \Phi_6 \cdot \sigma_{ac})$$

A második lövés után megmaradó acetonszint pedig:

$$[\text{Ac}]_2 = [\text{Ac}]_1 (1 - F \cdot \Phi_6 \cdot \sigma_{ac}) = [\text{Ac}]_0 (1 - F \cdot \Phi_6 \cdot \sigma_{ac}) (1 - F \cdot \Phi_6 \cdot \sigma_{ac}) = [\text{Ac}]_0 (1 - F \cdot \Phi_6 \cdot \sigma_{ac})^2$$

Így az n-edik lövés utáni acetonszint:

$$[\text{Ac}]_n = [\text{Ac}]_0 (1 - F \cdot \Phi_6 \cdot \sigma_{ac})^n$$

Ezt az egyenletet átalakítva, sorbafejtve és kihasználva, hogy $F \cdot \Phi_6 \cdot \sigma_{ac} \ll 1$ a következő egyszerűsítést tehetjük:

$$\ln\left(\frac{[\text{Ac}]_n}{[\text{Ac}]_0}\right) = \ln(1 - F \cdot \Phi_6 \cdot \sigma_{ac})^n \cong -n \cdot F \cdot \Phi_6 \cdot \sigma_{ac} \quad (\text{E7})$$

Látható, hogy a lövésszám függvényében ábrázolva a besugárzás után mért és a kiindulási acetonszint hányadosának logaritmusát, olyan egyenest kapunk, amelynek a meredeksége arányos a meghatározandó kvantumhatásfokkal. Az (E7) összefüggést úgy tudjuk felhasználni a fogyási kvantumhatásfok meghatározására, ha figyelembe vesszük a kísérlet egyéb körülményeit is.

$$\ln\left(\frac{[\text{Ac}]_n}{[\text{Ac}]_0}\right) = -n \cdot F \cdot \Phi_6 \cdot \sigma_{ac} = -n \cdot \frac{E \cdot f_w}{E_{\text{foton}} \cdot D} \cdot \Phi_6 \cdot \sigma_{ac} \quad (\text{E8})$$

A (E8) egyenletben a lézerfluxust az energiamérővel mérhető impulzusenergia E (J) és egy foton energiájának E_{foton} (J foton⁻¹) valamint a fényfolt keresztmetszetének D (cm²) hányadosaként írtam fel. Az ablak fénygyengítését az f_w szorzófaktorral vettem figyelembe ($f_w < 1$). Technikailag nem biztosítható, hogy a kivetta teljes térfogatát besugározzuk. Így a belépő energiát a besugárzott (V_{besug}) és teljes térfogat (V) arányával szoroztam, így véve figyelembe, hogy fényelnyelés és fotobomlás csak a besugárzott térfogatban történik, de a mintavételkor a koncentrációeloszlás már homogén. Az arányosítás megtehető, hiszen a besugárzott térfogatban teljesül a $\sigma_{ac} \cdot [\text{Ac}]_0 \cdot l \ll 1$ feltétel. Végül a besugárzott térfogatot a lézerfolt átmérőjének és a kivetta hosszának szorzataként ($D \cdot l$) beírva a kifejezés tovább egyszerűsödik.

$$\ln\left(\frac{[\text{Ac}]_n}{[\text{Ac}]_0}\right) = -n \cdot \frac{E \cdot f_w}{E_{\text{foton}} \cdot D} \cdot \Phi_6 \cdot \sigma_{ac} \cdot \frac{V_{\text{besug}}}{V} = -n \cdot \frac{E \cdot f_w}{E_{\text{foton}}} \cdot \Phi_6 \cdot \sigma_{ac} \cdot \frac{l}{V} \quad (\text{E9})$$

A képlet levezetése során kétszer is közelítéssel éltem. Fontos volt ellenőrizni, hogy ez a fajta egyszerűsített kiértékelés nem okoz-e nagy eltérést a precíz numerikus eljáráshoz

képezt. Erre a célra olyan programot írtam, ami a paraméterek ismeretében lövésről lövésre számítja az acetone fogyását és a kialakuló új koncentrációt, közvetlenül a Lambert-Beer törvény (E4) alapján. Az első egyszerűsítés, (E6), nagy relatív abszorpciónál okoz hibát, a programba így a kísérletekben használt legnagyobb fényelnyelést eredményező paramétereket adtam meg (248 nm, 1,3 mbar acetone, 20 cm küvetta-hossz). A második egyszerűsítés, (E7), elvileg nagy besugárzási fluxus esetén okoz eltérést az eredményben, ezért a legnagyobb elképzelhető lézerfluxussal számoltam (100 mJ cm^{-2}). Még ilyen feltételek mellett is az egyszerűsített összefüggéssel (E7) számolt kvantumhatásfok hibája mindössze 0,5%. Az is megállapítható, hogy az eltérést szinte kizárólag az első közelítés okozta, a gyakorlatban nem képzelhető el olyan nagy lézerfluxus, ami a kiértékelésben hibát okozna. Egy nagyságrenddel nagyobb fényelnyelés esetén (13 mbar acetone) azonban az eltérés már közel 4%-os lenne. Az általánosan alkalmazott kísérleti körülmények mellett a kiértékeléssel okozott hiba elhanyagolható.

4.2.2 Az acetone UV elnyelési spektruma

Az acetone fotokémiájának vizsgálatát az abszorpciós spektrum meghatározásával kezdtem. Az abszorpciós keresztmetszet minél pontosabb kimérése különösen fontos volt a fotólízis hullámhosszán, mert a mért értéket használtam fel a kvantumhatásfok számításakor (ld. (E9) összefüggés).

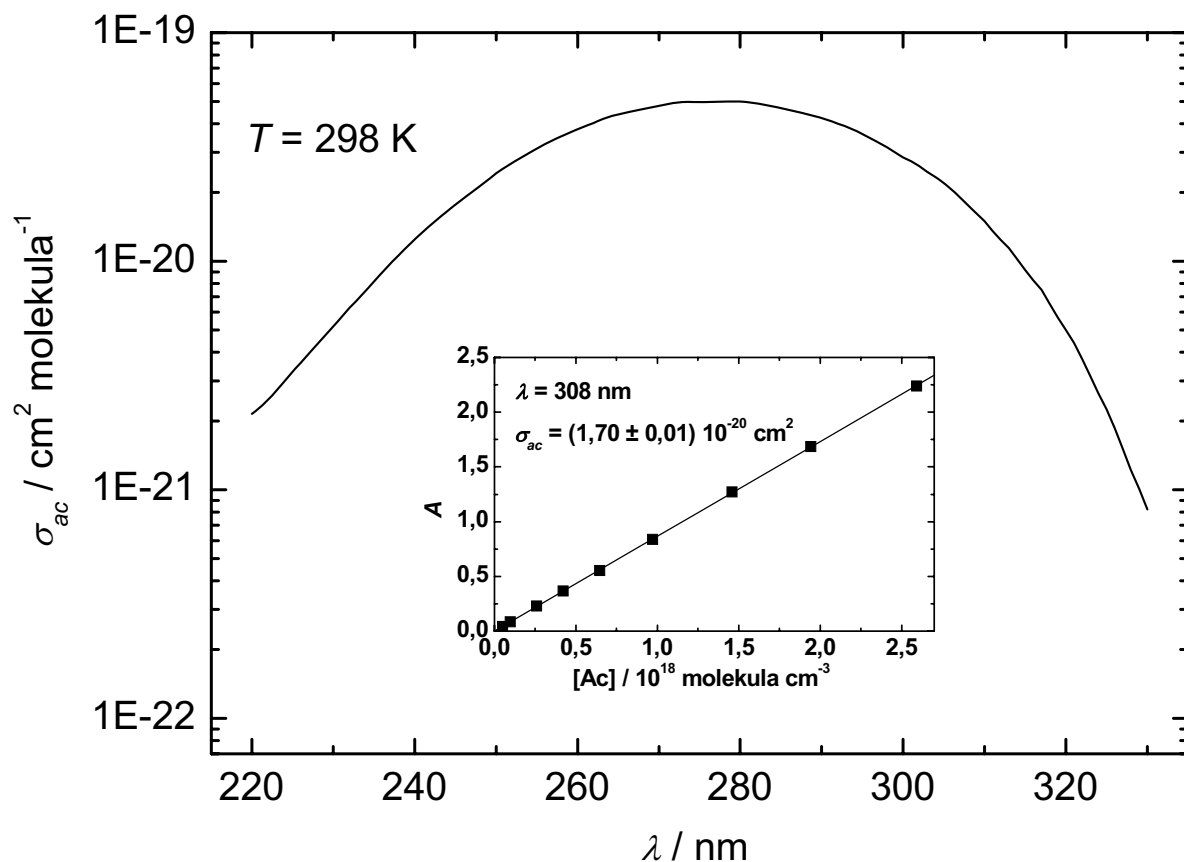
Az abszorpciós méréseket a 3.4.3 szakaszban ismertetett, házi összeállítású UV spektrofotométerrel végeztem, egy 50,1 cm optikai úthosszú kvarcküvetta-ban. Az abszorbananciát, $A = \ln\left(\frac{I_{0,a}}{I_a}\right)$, mértem a hullámhossz függvényében, különböző ismert acetone koncentrációknál, [Ac]. $I_{0,a}$ és I_a rendre az analizáló fény üres küvetta-nál és acetonnal töltött küvetta-nál mért intenzitását jelöli. Kezdeti méréseim kiértékelése során azt tapasztaltam, hogy az abszorpciós keresztmetszet számított értéke függ az acetone koncentrációjától, csökkenő koncentrációk felé haladva nő az értéke. Ennek az volt az oka, hogy az acetone koncentráció függvényében ábrázolt abszorbananciák olyan egyenest határoznak meg, amelynek nem elhanyagolható a tengelymetszete:

$$\ln \frac{I_{0,a}}{I_a} = A = \sigma_{ac}(\lambda) \cdot [\text{Ac}] \cdot l + A_0$$

Amennyiben közvetlenül a Lambert-Beer törvénnyel számolunk ($A_0 = 0$), akkor, különösen kis koncentrációnál, jelentős hibát követünk el. Ezért az abszorbananciát a hullámhossz

függvényében több aceton koncentrációnál is kimértem, és az abszorpciós keresztmetszetet mindig az adott hullámhosszon mért $[Ac]$ -A adatpárookra illesztett egyenes meredekségéből határoztam meg.

A 4.9 ábrán az aceton 220–330 nm tartományban, általam mért, 1 nm felbontású abszorpciós spektrumát mutatom be. A beékelte ábrán példaként a 308 nm-es hullámhosszon mért abszorbancia–aceton koncentráció függvény látható, ennek meredeksége, osztva az optikai úthosszal, adja meg a 308 nm abszorpciós keresztmetszetet. A spektrum a 220-330 nm-en tartományban 5%-on belül egyezik a Gierczak és munkatársai által közölt eredményekkel [Gierczak 1998], amit a IUPAC kritikai adatgyűjteménye is javasol [Atkinson 2005].



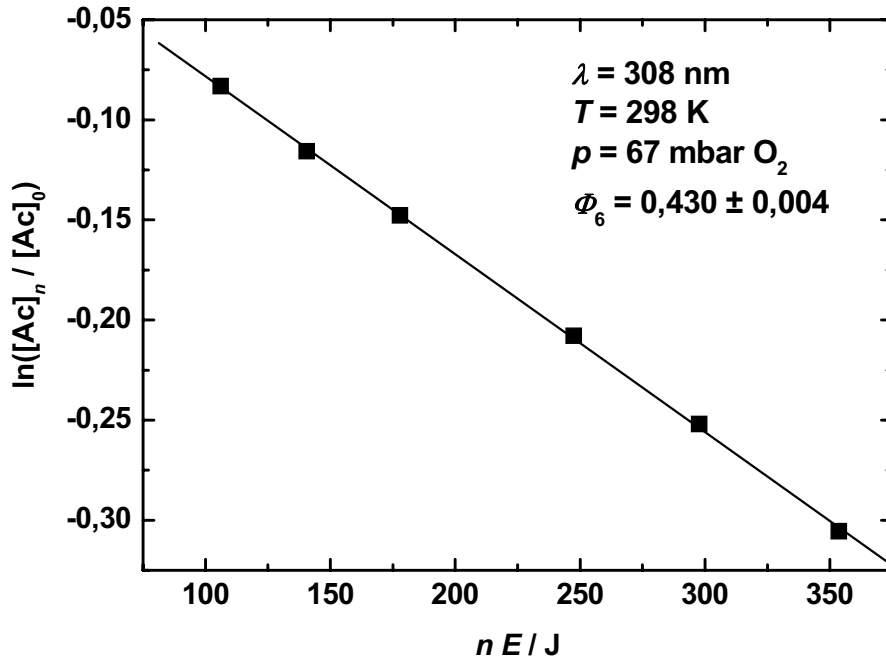
4.9 ábra. Az aceton abszorpciós spektruma szobahőmérsékleten. A beékelte ábrán példaként az abszorpciós keresztmetszet 308 nm-en végzett meghatározásának példája látható.

Az általános vélekedéssel szemben, a XeCl exciPLEX lézer nem egyetlen vonalból álló 308 nm-es fényt bocsát ki. A lézerfény valójában két keskeny (307,9 és 308,2 nm-es) emissziós sávból áll, amelyek intenzitásának aránya a lézer működési paramétereitől függ [Mount 1995]. A hullámhosszból eredő bizonytalanság elkerülése érdekében megmértem az

aceton abszorpciós keresztmetszetét úgy is, hogy magát a fotolizáló lézert használtam fényforrásként. Az aceton fotolízisének elkerülésére a küvettába belépő lézerintenzitást erősen lecsökkentettem. Az abszorbancia számításához szükséges I és I_0 intenzitásokat a Gentec energiamérővel (ld. 3.4.2 szakasz) mértem. Az [Ac]-A ábrázolásból itt is egyenest kaptam, amelynek meredekségéből származtattam az abszorpciós keresztmetszetet. Ilyen módon az exciplex lézer aktuális hullámhosszán $\sigma_{ac}(\text{XeCl}) = 1,68 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ molekula}^{-1}$ értéket határoztam meg. A XeCl exciplex lézerrel végzett fotolízis kísérleteket ezzel az abszorpciós keresztmetszettel értékeltem ki (σ_{ac}). A lézerfényvel meghatározott abszorpciós keresztmetszet csak kevéssel tér el a spektrofotométerrel mért értéktől (ld. a 4.9 ábra beékeltekt ábráján).

4.2.3 Az aceton fotobomlási kvantumhatásfokának meghatározása

A 4.10 ábrán egy tipikus fotolízis kísérletsorozat eredményét mutatom be az (E9) egyenletnek megfelelő ábrázolásban. A kísérletet 308 nm-es fotolizáló lézerfényvel, szobahőmérsékleten, 67 mbar O_2 puffergázban, a téglatest alakú fotolizáló küvettában hajtottam végre. A 4.10 ábra minden pontja külön-külön végzett besugárzás eredménye; a gázkromatográfiás analízis után mindig friss mintát készítettem. Az x -tengelyen a küvetta előtt mért átlagos impulzusenergia, E (J lövés⁻¹), és a lövésszám, n , szorzatát ábrázoltam, mert ez a mennyiség független a lézer működési paramétereitől. A 4.10 ábrán bemutatott kísérletben az átlagos impulzusenergia 58–60 mJ volt, a lézer 10 Hz ismétlési frekvenciával működött, így a mintákat 4-10 percig sugároztam be ($n = 2400\text{--}6000$). Az y -tengely a besugárzás után (n impulzus után) mért aceton koncentráció ($[\text{Ac}]_n$) és a kezdeti aceton koncentráció ($[\text{Ac}]_0$) hányadosának logaritmusá. Mivel a koncentrációk hányadosára van szükség a kiértékeléshez, nem okoz problémát, hogy csak a gázkromatográfiás belső standardra vonatkozó relatív koncentrációkat határoztam meg. A besugárzásra kerülő mintákat előre elkészített aceton/GC-standard/ O_2 gázelegyből (10% aceton, 5% standard, 85% oxigén) hígítással állítottam elő. Az elegyből a fotolizáló reaktorba kivett 13 mbar (1,3 mbar acetont tartalmazó) mintát az aktuális kísérlet (itt 67 mbar) nyomására oxigénnel feltöltöttem. Az egy kísérletsorozatban besugárzott mintákban az aceton és a kromatográfiás standard koncentrációjának aránya megegyezik, mert ugyanabból az elegyből készültek, ezért $[\text{Ac}]_0$ -t csak egyszer, a sorozat elején mértem meg.



4.10 ábra. Az aceton 308 nm-es fogyási kvantumhatásfokának meghatározása szobahőmérsékleten, 67 mbar O_2 -ben.

A 4.10 ábra kísérleti pontjai láthatóan jól teljesülő egyenest adnak. Az egyenes meredekségéből (m) a következőképpen kapjuk a fogyási kvantumhatásfokot:

$$\ln\left(\frac{[Ac]_n}{[Ac]_0}\right) = -n \cdot \frac{E \cdot f_w}{E_{foton}} \cdot \Phi_6 \cdot \sigma_{ac} \cdot \frac{l}{V} \quad (E9)$$

$$\Phi_6 = -\frac{\ln\left(\frac{[Ac]_n}{[Ac]_0}\right)}{n \cdot E} \cdot \frac{E_{foton} \cdot V}{f_w \cdot \sigma_{ac} \cdot l} = -m \cdot \frac{E_{foton} \cdot V}{f_w \cdot \sigma_{ac} \cdot l}$$

A foton energiája csak a hullámhossz függvénye, az abszorpciós keresztmetszet a hullámhossz és a hőmérséklet függvénye, V , f_w és l a fotolizáló reaktorra jellemző paraméterek. Így adott hullámhosszon, adott hőmérsékleten, azonos küvetában végzett kísérletsorozatok esetén az egyenes meredekségét konstans értékkel kell szoroznunk a kvantumhatásfok meghatározásához. A 4.10 ábrán bemutatott kísérletsorozatban:

$$E_{foton}(308 \text{ nm}) = \frac{c}{\lambda} \cdot h = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{308 \cdot 10^{-9} \text{ m}} \cdot 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s} = 6,45 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$\sigma_{ac}(298 \text{ K}) = 1,68 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ molekula}^{-1}; V = 49 \text{ cm}^3; f_w = 0,915; l = 4 \text{ cm}.$$

Az illesztett egyenes meredekségéből ($m = 8,89 \cdot 10^{-4} \text{ J}^{-1}$), így $\Phi_6 = 0,430 \pm 0,004$ fogyási kvantumhatásfok értéket határoztam meg. A megadott hiba a lineáris regresszió statisztikai hibája és nem tartalmazza a lehetséges rendszeres hibákat.

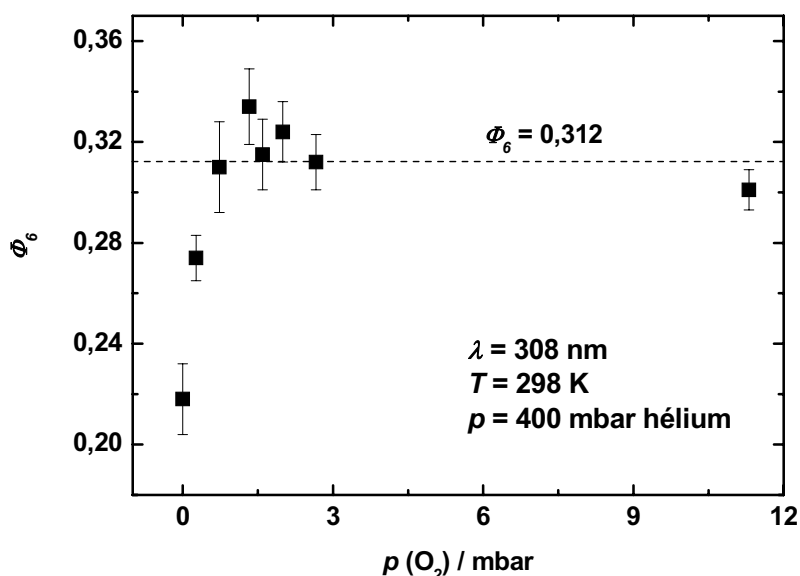
A rendszeres mérések megkezdése előtt ellenőriztem néhány lehetséges hibaforrást. Először azt vizsgáltam, hogy a nagy acetón konverzió hatással van-e a mért kvantumhatásfokra. Nagy konverzió esetén a fotolízis termékei felhalmozódnak a rendszerben és fotolízisük acetón fogyasztásra vezető reakciókat indíthat. 308 nm-en főként a formaldehid fotolízisével számolhatunk. A 4.10 ábrán bemutatott kísérletet azonos körülmények között megismételtem, de a küvettába lépő energiát a besugárzási idők növelésével 102–1023 J tartományban változtattam. Ekkor az eredeti kísérletben tapasztalt 8–26%-os konverzióval szemben 8–59%-os acetón átalakulást mértem. A nagy-konverziós kísérletben megállapított kvantumhatásfok ($\Phi_6 = 0,419 \pm 0,006$) jó közelítéssel megegyezik az eredeti kísérletben megállapítottal (annál valamivel kisebb, míg a másodlagos reakciók felülmérést okoznának).

A 4.10 ábrán bemutatott kísérletet ezután kisebb impulzusenergiák használatával is elvégeztem. Célom a $\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ „acetón-visszaképződési” reakció tesztelése volt, ami szerepet játszhat nagy lézerintenzitásoknál, főleg ha az O_2 -koncentráció nem elegendően nagy a metil- és acetilgyök csapdázására. A lézer kilépő energiáját fémszitával csökkentettem le ~ 6 mJ értékre, de a besugárzási időt úgy választottam meg, hogy a teljes besugárzási energia ($n \cdot E$) tartománya ne változzon az eredeti kísérlethez képest. Kisebb impulzusenergia mellett a lézerlövés után kisebb gyökkoncentráció alakul ki a reakcióelegyben, így az acetón visszaképződésért felelős reakciók jobban visszaszorulnak. A hozzávetőleg tizedére csökkentett impulzusenergiával végrehajtott kísérletsorozatban $\Phi_6 = 0,426 \pm 0,024$ fogyási kvantumhatásfokot mértem, ami hibahatáron belül megegyezik az eredeti kísérletben ($E = \sim 60$ mJ) mért értékkel.

Az ellenőrző kísérletekből levonható a következtetés, hogy a 4.10 ábrán bemutatott kísérlet paraméterei alkalmasak a fogyási kvantumhatásfok meghatározására. A rendszeres kísérleteket 50–70 mJ impulzusenergia mellett végeztem és a besugárzási energiát úgy változtattam, hogy 5–30% tartományban változzon az acetón konverziója.

Az acetón fogyási kvantumhatásfoka a tárgyalt módszerrel más puffergáz (He, Xe stb.) mellett is meghatározható, azonban ilyenkor is jelen kell lenni annyi oxigénnek a reakcióelegyben, amely megakadályozza a fotobomláskor keletkező metil- és acetilgyök rekombinációját. A minimálisan szükséges oxigénmennyiség megállapítására a következő kísérletsorozatot végeztem el. 400 mbar össznyomáson hélium puffergázban mértem az acetón fogyási kvantumhatásfokát és az egyes sorozatokban változtattam az O_2 parciális nyomását a reakcióelegyben. A kísérleteket a szokásos acetón koncentráció (1,3 mbar) és impulzusenergia mellett hajtottam végre azért, hogy a kezdeti gyökkoncentráció se térjen el a

szokásostól. A kísérletsorozat eredményeit a 4.11 ábrán mutatom be. A várakozásoknak megfelelően a fogyási kvantumhatásfok függ az O_2 parciális nyomásától. Oxigénmentes körülmények között $\Phi_6 = 0,218 \pm 0,014$ értéket mértem, ekkor a fotolízist követően az etánt és a biacetilt ($CH_3C(O)C(O)CH_3$) is azonosítani tudtam a reakcióelegyben, ami a metil- ill. acetilgyökök önkombinálódási reakciójában keletkezik. Oxigén hozzáadására a fogyási kvantumhatásfok növekedni kezd, és 1,5 mbar parciális O_2 nyomás felett 0,31 körüli értéken állandósul. Levegőben végzett fotolízis kísérletekben még kis össznyomáson is elegendő az oxigén koncentrációja, hélium és xenon puffergáz használatakor pedig mindig 5 mbar parciális nyomású O_2 -t is adtam az elegyhez az aceton visszaképződés elkerülésére.

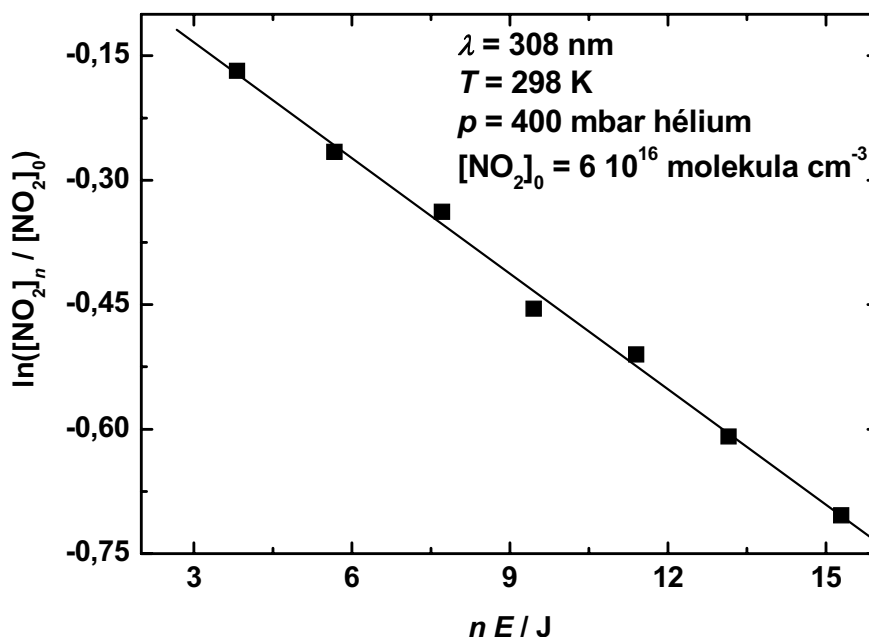


4.11 ábra. 400 mbar össznyomáson, hélium puffergázban mért aceton fogyási kvantumhatásfok az oxigénmolekula parciális nyomásának függvényében.

A fentiekben leírtakon kívül külön kísérletsorozatban vizsgáltam a fogyási kvantumhatásfok függését az aceton koncentrációjától. Az aceton túlságosan nagy koncentrációja esetén ugyanis erős önkkioltás lép fel, ami nem fordul elő a kis légköri koncentrációban jelenlevő aceton fotolízisénel. Az önkkioltás tesztelésére 133 mbar O_2 -ben, az aceton kiindulási koncentrációját az $[Ac]_0 = 3,24 \cdot 10^{15} - 9,72 \cdot 10^{16}$ tartományban változtatva végeztem fotolízis kísérleteket. A meghatározott kvantumhatásfokokban, a kiindulási koncentrációhoz rendelhető, egyirányú változást nem tapasztaltam, az átlagérték $\Phi_6 = 0,30 \pm 0,02$. A jó mérhetőség miatt a kísérletekben rendszerint alkalmazott $[Ac]_0 = 3,24 \cdot 10^{16}$ kiindulási koncentráció így nem okoz rendszeres hibát. A meghatározott Φ_6 értékek átvihetők a légköri körülményekre is.

4.2.4 Aktinometriás ellenőrző mérések

Annak ellenőrzésére, hogy a meghatározott fogyási kvantumhatásfok értékeket nem terheli-e egyéb, például a mérőműszerek hibás kalibrációjából eredő rendszeres hiba, NO₂ aktinometriás kísérleteket végeztem (ld. a 3.4.3 szakaszban is). E kísérletekben azt vizsgáltam, hogy mennyire tudom reprodukálni a nitrogén-dioxid ismert fogyási kvantumhatásfokát ($\Phi_{\text{NO}_2} = 2$). A 4.12 ábrán egy aktinometriás kísérlet eredményét mutatom be az acetonnál ismertetett ábrázolásban. Az NO₂-fogyást a házi összeállítású spektrofotométerrel határoztam meg 308 nm hullámhosszon. A besugárzás előtti és utáni koncentrációk hányadosa megegyezik a megfelelő abszorbanciák hányadosával, így nincs szükség az analizáló fényforrás hullámhosszán a nitrogén-dioxid abszorpciós keresztmetszetének pontos ismeretére.



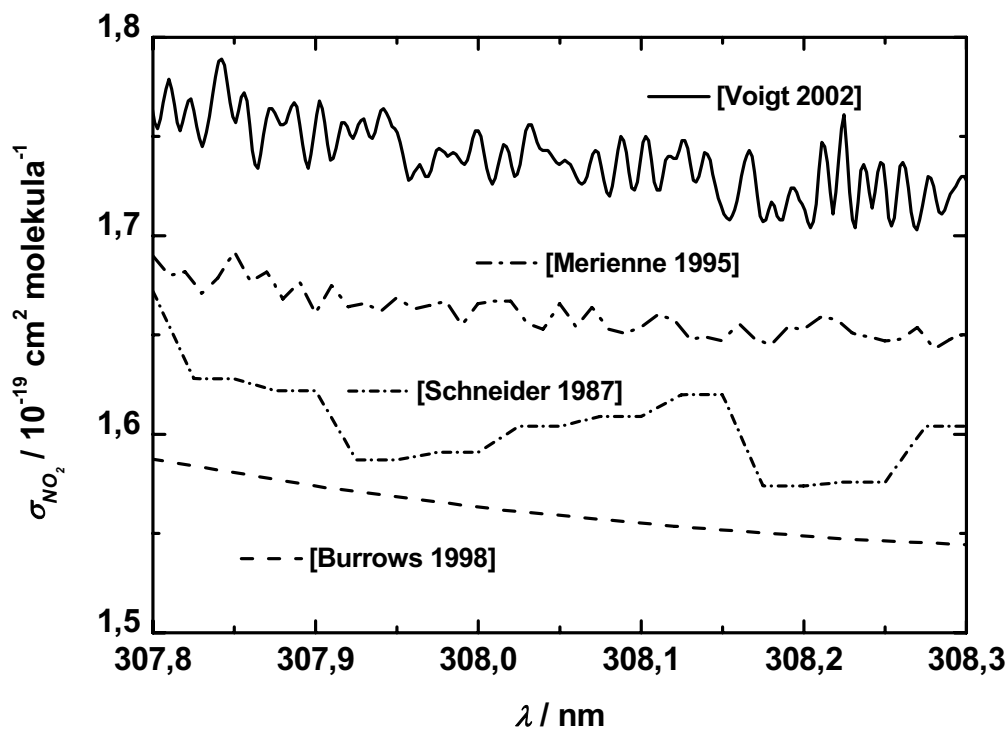
4.12 ábra. Az NO₂ fogyási kvantumhatásfokának meghatározása impulzuslézer fotolízis kísérletekben spektrofotometriás analízissel.

A kísérleti pontokra illesztett egyenes meredekségéből az acetonnál bemutatotthoz hasonló módon számítható a kvantumhatásfok:

$$\Phi_{\text{NO}_2} = - \frac{\ln\left(\frac{[NO_2]_n}{[NO_2]_0}\right)}{n \cdot E} \cdot \frac{E_{\text{foton}} \cdot V}{f_w \cdot \sigma_{\text{NO}_2}(\text{XeCl}) \cdot l}$$

A képlet értelmében a 2-től eltérő kvantumhatásfok az energiamérő hibás kalibrációját és/vagy a helytelen geometriai korrekciót jelzi. A számításhoz szükséges a nitrogén-dioxid

abszorpciós keresztmetszetének ismerete a fotolizáló hullámhosszon, amit a fenti egyenletben $\sigma_{\text{NO}_2}(\text{XeCl})$ -al jelöltem. Az irodalmi adatok összehasonlításából arra a következtetésre jutottam, hogy – szemben a gyakori feltételezéssel – az NO_2 molekula fényelnyelése a 308 nm körüli tartományban nem ismert a kívánt pontossággal. Ezt a 4.13 ábrán szemléltetem. A különböző szerzők által közölt abszorpciós keresztmetszetek között a 307,8–308,3 nm tartományban 12%-os eltérést is találhatunk. A lézer hullámhosszának bizonytalansága a spektrum strukturáltsága miatt további 2-3%-os lehetséges hibaforrás (a két XeCl emissziós sáv 307,9 és 308,2 nm-nél található). Az acetonnál ismertetett módon, a lézert használva fényforrásként, nem tudtam megmérni az NO_2 fényelnyelését, mert már a legkisebb mérhető impulzusenergiák esetén is számottevő volt az NO_2 fotobomlása.



4.13 ábra. Az NO_2 elnyelési spektruma a 307,8–308,3 nm tartományban, különböző irodalmi források alapján.

A 4.11 táblázatban a különböző szerzők által közölt 308,1 nm-es abszorpciós keresztmetszeteket és az ezekből az aktinometriás méréssel kapott kísérleti kvantumhatásfok értékeket foglaltam össze. Az NO_2 fogyási kvantumhatásfokok értéke minden esetben 2 körüli, a $\sigma_{\text{NO}_2}(\text{XeCl})$ bizonytalansága miatt maximálisan ~10% rendszeres hiba maradhat rejtve a kísérletekben.

Hivatkozás	σ_{NO_2} (308,1 nm) 10^{-19} cm^2	Φ_{NO_2}
[Schneider 1987]	1,61	$2,08 \pm 0,06$
[Burrows 1998]	1,55	$2,16 \pm 0,06$
[Merienne 1995]	1,65	$2,02 \pm 0,06$
[Voigt 2002]	1,74	$1,92 \pm 0,06$

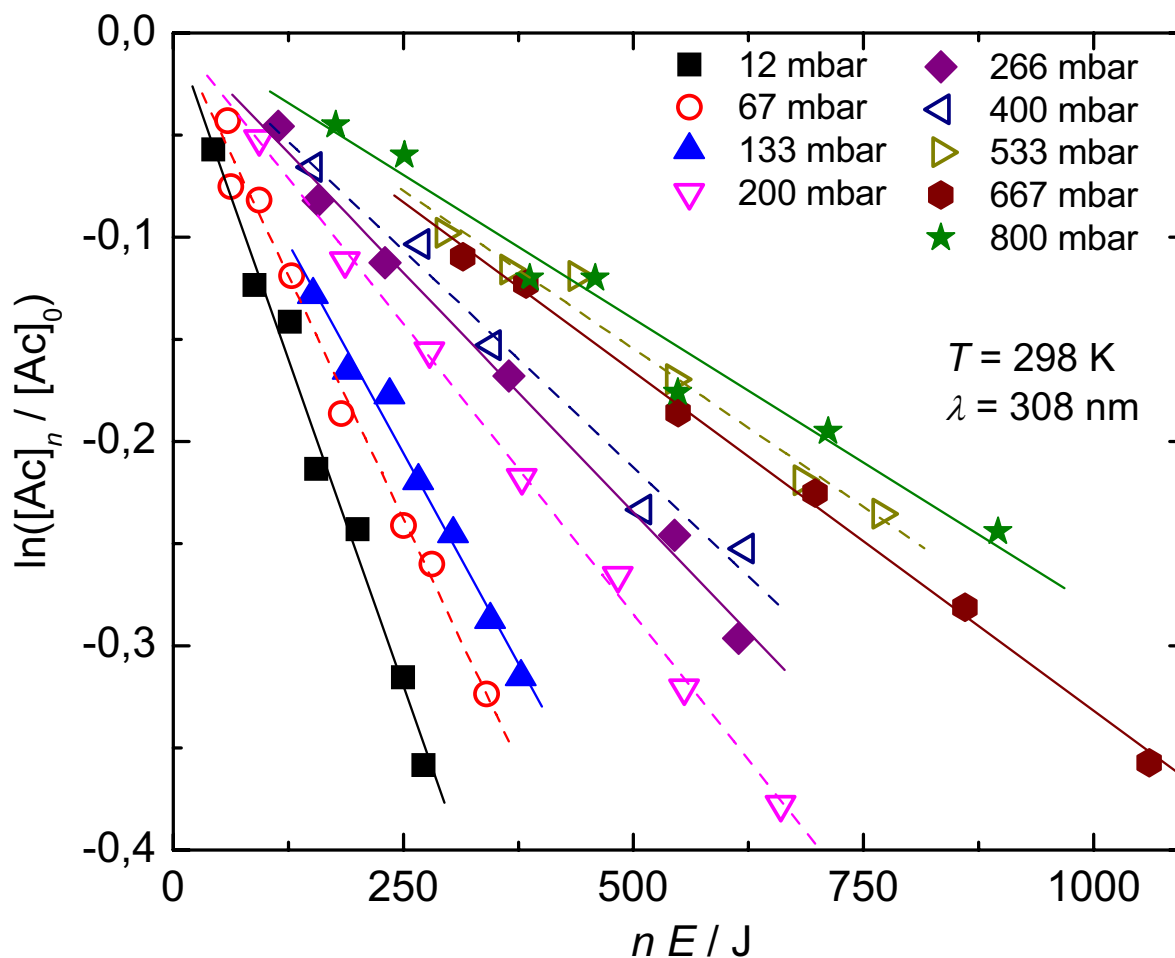
4.11 táblázat. *A különböző szerzők által közölt 308,1 nm-es NO₂ abszorpciós keresztmetszet és a felhasználásukkal számított NO₂ fogyási kvantumhatásfokok.*

A 4.12 ábrán bemutatott kísérletben viszonylag nagy koncentrációjú, ~2,5 mbar NO₂ parciális nyomású mintákat fotolizáltam, hogy a fényelnyelés változását megbízhatóan mérni tudjam. 2,5 mbar NO₂ mellett 0,04 mbar N₂O₄ is jelen van az egyensúlyi kiindulási elegyben, ezért a besugárzás után mért nitrogén-dioxid koncentrációt a 3.4.3 szakaszban ismertetett módon korrigáltam. Az itt tárgyalt kísérletben a korrekció közel 12%-kal növelné meg a 4.11 táblázatban közölt, korrigálatlan kvantumhatásfok értékeket. A korrekció azon a feltételezésen alapul, hogy a dimer esetleges fotolízise során csak a monomer keletkezik, majd visszaáll az NO₂-N₂O₄ egyensúly. Az irodalom szerint azonban 308 nm-en végbemehet az N₂O₄ fotolízise úgy is, hogy az NO₂ mellett, NO és O-atom is keletkezik belőle [Sisk 1993]. Az N₂O₄-ből közvetlen keletkező NO és O miatt a korrekció mértékét csökkenteni kellene, de a korrekció pontos mértéke bizonytalan, emiatt nem szerepeltettem a 4.11 táblázatban.

Az NO₂ abszorpciós keresztmetszet és az N₂O₄-korrekció bizonytalansága miatt az NO₂ aktinometriás mérések, eredeti terveimmel ellentétben, nem alkalmasak a mérési módszer 10%-nál pontosabb kalibrációjára. Megállapítható viszont, hogy a meghatározott NO₂ fogyási kvantumhatásfokok nem térnek el szignifikánsan 2-től.

4.2.5 Az acetone 308 nm-es fotolízisének kísérleti vizsgálata légköri körülmények között

Az acetone légköri fotolízisének laboratóriumi vizsgálatát 308 nm-es fotolizáló hullámhosszon, szintetikus levegőben (20% O₂ és 80% N₂), 12–1000 mbar nyomás- és 248–338 K hőmérséklettartományban végeztem el. A 4.14 ábrán a különböző nyomásokon, szobahőmérsékleten elvégzett kísérletsorozatok eredménye látható. Az ábrán bemutatott méréseket ugyanabban a (téglatest alakú) küvettában végeztem, így az illesztett egyenesek csökkenő meredeksége a nyomás növekedésével a kvantumhatásfok (Φ_6) csökkenését mutatja.



4.14 ábra. Az aceton fogyási kvantumhatásfokának meghatározása szobahőmérsékleten, szintetikus levegőben, különböző nyomásokon.

A 4.12 táblázatban foglaltam össze a szobahőmérsékleten, szintetikus levegőben végzett aceton fotolízis vizsgálatok körülményeit és eredményeit. Kísérleti eredményeim azt mutatják, hogy az aceton fogyási kvantumhatásfoka a nyomás 13 mbar-ról 1000 mbar-ra növekedésével jelentősen, kb. ötöd részére csökken. Az eredmények értelmezését és kvantitatív tárgyalását a 4.2.9 szakasz tartalmazza. 33 és 133 mbar nyomáson három kísérletsorozatot is végeztem, részben különböző küvettában. Az ugyanazon nyomáson mért kvantumhatásfokok a hibahatáron belül megegyeznek, ami a jó reprodukálhatóságra és a geometriai korrekció ($V \Gamma^l$) helyességére utal. A henger- és a téglatest alakú küvettában ugyanis nagyon eltérő a besugárzott és a teljes térfogat aránya, így a korrekció nagyon különböző mértékű: $V \Gamma^l \approx 12 \text{ cm}^2$ (téglatest küvetta) és $V \Gamma^l \approx 3,5 \text{ cm}^2$ (hengeres küvetta).

p mbar	Küvetta	Kísérl. száma	$n E$ J	Konverzió %	Φ_6
12	téglatest	7	43 – 272	5,9 – 30,4	$0,581 \pm 0,032$
33	henger	7	29 – 167	8,5 – 37,3	$0,532 \pm 0,024$
33	téglatest	10	70 – 189	10,2 – 24,7	$0,530 \pm 0,045$
33	téglatest	6	64 – 287	7,0 – 27,6	$0,518 \pm 0,029$
33^a					$0,527 \pm 0,022$
67	téglatest	8	59 – 341	3,2 – 26,9	$0,432 \pm 0,018$
133	henger	8	33 – 90	14,7 – 24,4	$0,334 \pm 0,035$
133	henger	6	38 – 156	8,6 – 27,4	$0,324 \pm 0,015$
133	téglatest	5	72 – 237	16,2 – 24,5	$0,304 \pm 0,022$
133^a					$0,319 \pm 0,016$
200	téglatest	8	78 – 641	4,1 – 31,4	$0,275 \pm 0,005$
266	téglatest	6	114 – 614	9,0 – 26,6	$0,213 \pm 0,008$
400	téglatest	5	152 – 621	7,2 – 23,0	$0,193 \pm 0,017$
533	téglatest	6	294 – 769	11,8 – 23,1	$0,149 \pm 0,012$
667	téglatest	6	315 – 1070	9,3 – 29,2	$0,151 \pm 0,005$
800	téglatest	7	147 – 747	5,8 – 21,7	$0,136 \pm 0,011$
1000	henger	6	113 – 404	9,2 – 31,0	$0,112 \pm 0,004$

^a Az azonos nyomásokon végzett kísérletsorozatok súlyozott átlaga.

4.12 táblázat. Az aceton fogyási kvantumhatásfokának nyomásfüggése szintetikus levegőben $T = 298 \text{ K}$ hőmérsékleten ($\lambda = 308 \text{ nm}$; kezdeti aceton koncentráció, $[Ac]_0 = 3,24 \cdot 10^{16}$ molekula cm^{-3}).

Szintetikus levegőben két választott nyomáson (33 és 133 mbar) vizsgáltam a fogyási kvantumhatásfok hőmérsékletfüggését a 233–348 K tartományban. Méréstechnikai okokból választottam kis nyomásokat a kísérletekhez, itt a nagyobb kvantumhatásfok miatt várható volt ugyanis, hogy a kvantumhatásfokban bekövetkező változás abszolút értéke is nagyobb lesz. A későbbiekben tervezem a nyomásfüggés részletes kimérését a szobahőmérséklettől eltérő hőmérsékleteken is.

A hőmérséklet változtatásával járó kísérleteket a termosztálható, henger alakú küvetában (ld. 3.7 ábra) hajtottam végre. A kísérletsorozatok körülményeit és végeredményeit a 4.13 táblázatban adom meg. Kísérleteim a fogyási kvantumhatásfok hőmérsékletfüggését igazolják, 308 nm-en a kvantumhatásfok jelentősen csökken a hőmérséklet csökkenésével pl. $\Phi_6(348 \text{ K}) = 0,422 \pm 0,039$ és $\Phi_6(233 \text{ K}) = 0,122 \pm 0,007$ ($p = 133 \text{ mbar}$ levegő). Ezek az eredmények a leeds-i kutatócsoport megállapításait támasztják alá [Blitz 2004], szemben a korábbi közlésekkel [Gierczak 1998].

T K	p^a mbar	Kísér. száma	$n E$ J	Konverzió %	Φ_6	Φ_6 [Blitz 2004]
348	33	7	25 – 87	8,6 – 30,4	$0,647 \pm 0,059$	-
298	33	7	29 – 167	8,5 – 31,3	$0,532 \pm 0,024$	0,50
273	33	8	28 – 138	6,5 – 29,6	$0,412 \pm 0,019$	0,42
253	33	7	35 – 129	4,3 – 22,6	$0,352 \pm 0,039$	0,36
233	33	7	40 – 199	7,1 – 27,1	$0,314 \pm 0,015$	0,31
348	133	8	35 – 145	4,3 – 30,4	$0,422 \pm 0,039$	-
298	133	6	38 – 156	8,6 – 27,4	$0,324 \pm 0,015$	0,34
273	133	7	39 – 182	4,9 – 24,6	$0,244 \pm 0,012$	0,25
253	133	7	35 – 174	9,1 – 23,6	$0,186 \pm 0,020$	0,20
233	133	7	38 – 189	4,6 – 18,0	$0,122 \pm 0,007$	0,16

^a Szobahőmérsékletre vonatkoztatott nyomás.

4.13 táblázat. Az aceton 308 nm-es fogyási kvantumhatásfokának változása a hőmérséklettel, szintetikus levegőben, a választott nyomásokon.

4.2.6 Az aceton fogyási kvantumhatásfokának függése a puffergáz minőségétől

Vizsgáltam az aceton fogyási kvantumhatásfokának függését a kioltógáz anyagi minőségétől, 308 nm fotolizáló hullámhosszon, szobahőmérsékleten. Kísérleteket végeztem O₂, hélium és xenon puffergázban.

p mbar	O ₂ Φ_6	Levegő Φ_6	Xe ^a Φ_6	He ^a Φ_6
13	$0,589 \pm 0,009$	$0,581 \pm 0,032$	-	$0,575 \pm 0,009$
67	$0,430 \pm 0,004$	$0,432 \pm 0,018$	$0,458 \pm 0,009$	$0,467 \pm 0,020$
133	$0,310 \pm 0,005$	$0,319 \pm 0,016$	$0,398 \pm 0,022$	$0,404 \pm 0,024$
267	$0,243 \pm 0,013$	$0,213 \pm 0,008$	$0,290 \pm 0,008$	$0,330 \pm 0,015$
400	$0,181 \pm 0,010$	$0,193 \pm 0,017$	$0,226 \pm 0,009$	$0,278 \pm 0,005$
533	$0,148 \pm 0,007$	$0,149 \pm 0,012$	$0,207 \pm 0,009$	$0,215 \pm 0,022$
667	$0,121 \pm 0,003$	$0,151 \pm 0,005$	$0,173 \pm 0,005$	$0,202 \pm 0,008$
800	$0,107 \pm 0,004$	$0,136 \pm 0,011$	$0,163 \pm 0,007$	$0,173 \pm 0,014$
1000	$0,099 \pm 0,005$	$0,112 \pm 0,004$	$0,143 \pm 0,006$	$0,160 \pm 0,013$

^a A reakcióelegy a mbar O₂-t is tartalmazott.

4.14 táblázat. O₂, levegő, Xe és He gázokban, különböző nyomásokon meghatározott aceton fogyási kvantumhatásfokok ($\lambda = 308 \text{ nm}$; $T = 298 \text{ K}$; $[Ac]_0 \approx 3,2 \cdot 10^{16} \text{ molekula cm}^{-3}$).

Az ugyanakkora nyomáson nyert eredmények alapján megállapítható, hogy a kvantumhatásfok függ a kioltógáz minőségétől, azaz a gázok eltérő hatékonysággal oltják ki az acetont elektrongerjesztett állapotát. A kvantumhatásfok a következőképpen változik a különböző gázokban:

$$\Phi_6(\text{O}_2) < \Phi_6(\text{levegő}) < \Phi_6(\text{Xe}) < \Phi_6(\text{He})$$

Hélium, oxigén és xenon gázokban is elvégeztem a kvantumhatásfok nyomásfüggésének vizsgálatát szobahőmérsékleten. A kísérletsorozatok eredményeit a 4.14 táblázatban foglaltam össze, az egyéb paramétereket a függelék F.3–F.5 táblázataiban adom meg.

4.2.7 A vízgőz hatása az acetontólizisre

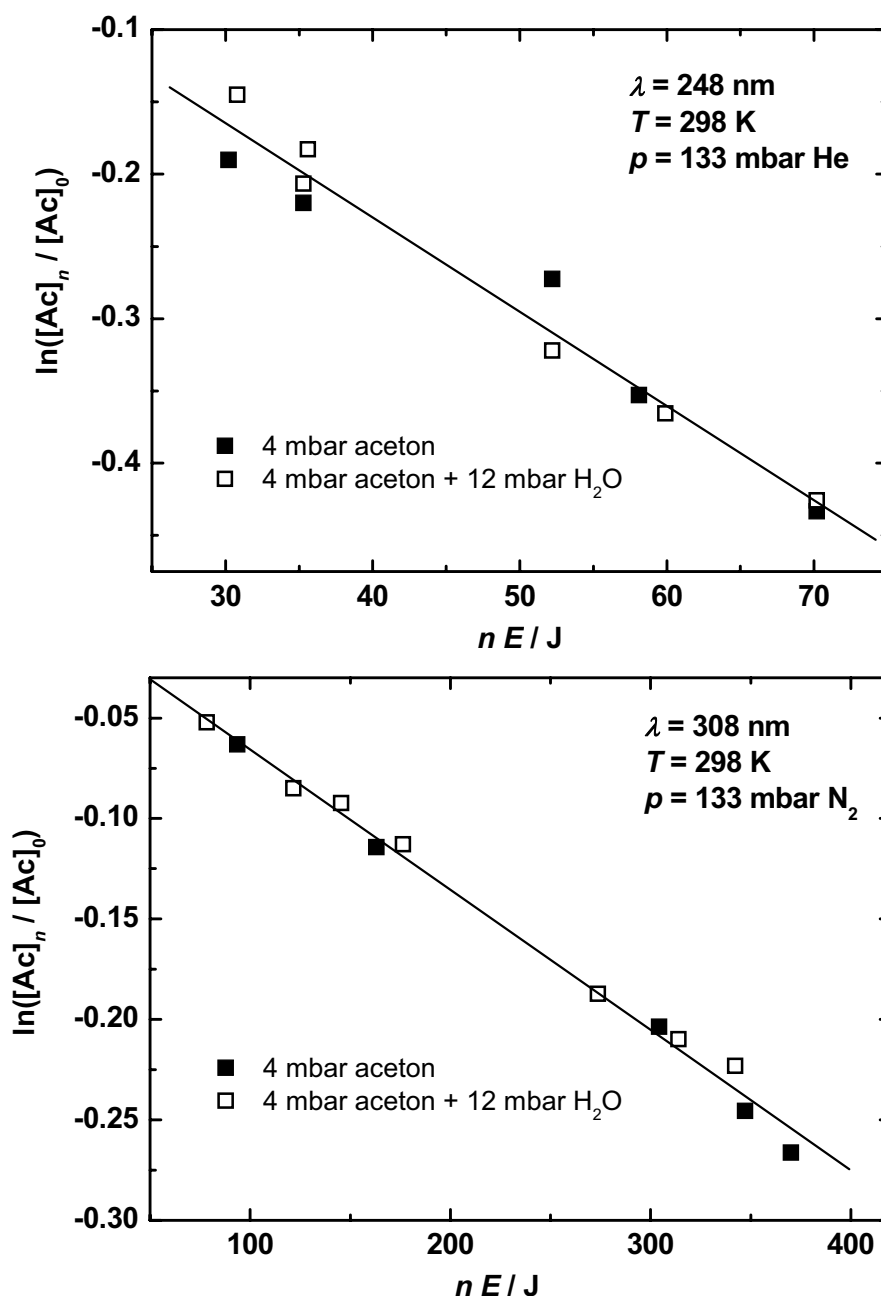
Aloisio és Francisco közleményükben arról számoltak be, hogy az acetont O_2 jelenlétében mért fogyási kvantumhatásfoka jelentősen lecsökken, ha vízgőzt is adnak a rendszerhez [Aloisio 2000]. A kísérleti eredményeket az általam alkalmazotthoz hasonló módszerrel kapták: az acetont koncentrációjának impulzuslézer-fotólízis hatására bekövetkező csökkenését Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópiával detektálták.

Vizsgálataimat az acetont-víz rendszer abszorpciós spektrumának tanulmányozásával kezdtem annak eldöntésére, hogy nem változik-e meg az acetont elnyelési spektruma vízgőz hatására. A 4.2.1 szakaszban kifejtett módon meghatároztam az [acetont]:[vígőz] = 1:1 elegy abszorpciós spektrumát. Megállapítottam, hogy a 220–330 nm hullámhossztartományban az acetont és az acetont-vígőz elegy elnyelése 3%-on belül megegyezik.

Aloisio és szerzőtársa 248 nm-en és 308 nm-en vizsgálta a vízgőz hatását a fotólízis kvantumhatásfokára. Kísérleteikben 4 mbar acetont fotolizáltak 30 mbar O_2 jelenlétében, 133 mbar-ra egészítve ki az elegy össznyomását héliummal, illetve nitrogénnel. Mindkét hullámhosszon az acetonthoz képest 3-szoros mennyiségű (12 mbar) vízgőz hozzáadására tapasztalták a kvantumhatásfok jelentősebb csökkenését. 248 nm-en N_2 és He puffergázokban is végeztek kísérleteket. Arra a következtetésre jutottak, hogy a kvantumhatásfok csökkenése héliumban nagyobb mértékű, mint nitrogénben, de az eltérés nem számottevő. Az általam kidolgozott LF/GC eljárással megismételtem Aloisio és Francisco azon kísérleteit, ahol a legnagyobb vízhatásról számoltak be.

A 4.15 ábrán a szokásos ábrázolásban mutatom be a kísérletsorozatok eredményét. Megállapítható, hogy sem 248- sem 308 nm-en nincs szignifikáns eltérés a vízmentes és a vízgőzt tartalmazó minták pontjai által meghatározott egyenesek meredekségében. Különkülön értékelve ki a vízmentes és vízgőzt tartalmazó besugárzások eredményeit, a 4.15

táblázatban megadott kvantumhatásfok értékeit kaptam. A táblázatban feltüntettem egy harmadik kísérletsorozat eredményét is, amiben a szokásos 1,3 mbar acetont fotolizáltam vízgőz nélkül, illetve háromszoros mennyiségű H₂O mellett. A saját mérési eredményeim azt mutatják, hogy a vízmentes és a vízgőz jelenlétében mért kvantumhatásfokok a hibahatáron belül megegyeznek, sőt a hátréből két esetben a vizet tartalmazó elegyben mért kvantumhatásfok adódik kissé nagyobbak.



4.15 ábra. 248 és 308 nm-en végzett, a vízgőz hatását vizsgáló kísérletek féllogaritmikus ábrázolása. Az egyenes illesztése az összes kísérleti pontra történt.

A 4.15 táblázatban szerepeltetem Aloisio és Francisco kvantumhatásfok értékeit is. 248 nm-en az általuk mért kvantumhatásfok kétharmadára, míg 308 nm-en kevesebb mint negyedére csökkent vízgőz hatására. A szerzők eredményei a Gierczak és munkatársai által mért kvantumhatásfokokhoz [Gierczak 1998] viszonyított relatív értékek, amely azonban a megállapított jelentős vízhatás szempontjából közömbös. Aloisio és Francisco a vízgőz kvantumhatásfokot csökkentő hatására két lehetséges magyarázatot adott. Az egyik szerint a víz sokkal hatékonyabban oltja ki az acetontriplett állapotát, mint a rendszerben jelenlevő egyéb gázok, így csökkenti a termékképződést. Másik magyarázatuk szerint a gázfázisban acetont-víz komplex keletkezik, aminek a fotolízis hullámhosszon kisebb az abszorpciós keresztmetszete. Az acetont-víz komplex létezése kísérletileg és elméletileg is bizonyított [Canneaux 2004], de abszorpciós méréseim szerint a víz hatása az UV-elnyelési spektrumra elhanyagolható.

λ nm	Aceton mbar	Víz mbar	Φ_6	Forrás
248	4	-	$1,02 \pm 0,07$	[Aloisio 2000]
248	4	12	$0,67 \pm 0,06$	[Aloisio 2000]
248	4	-	$0,87 \pm 0,11$	saját mérés
248	4	12	$1,02 \pm 0,06$	saját mérés
308	4	-	$0,28 \pm 0,05$	[Aloisio 2000]
308	4	12	$0,06 \pm 0,04$	[Aloisio 2000]
308	4	-	$0,342 \pm 0,014$	saját mérés
308	4	12	$0,319 \pm 0,009$	saját mérés
308	1,33	-	$0,308 \pm 0,014$	saját mérés
308	1,33	4	$0,320 \pm 0,012$	saját mérés

4.15 táblázat. *Vízmentes és vízgőzt tartalmazó elegyben mért acetont fogyasztási kvantumhatásfok (30 mbar O_2 mellett, 133 mbar össznyomáson héliumban (248 nm) és N_2 -ben (308 nm)) összehasonlítva az ugyanolyan összetételhez megadott irodalmi adattal ($T = 298K$).*

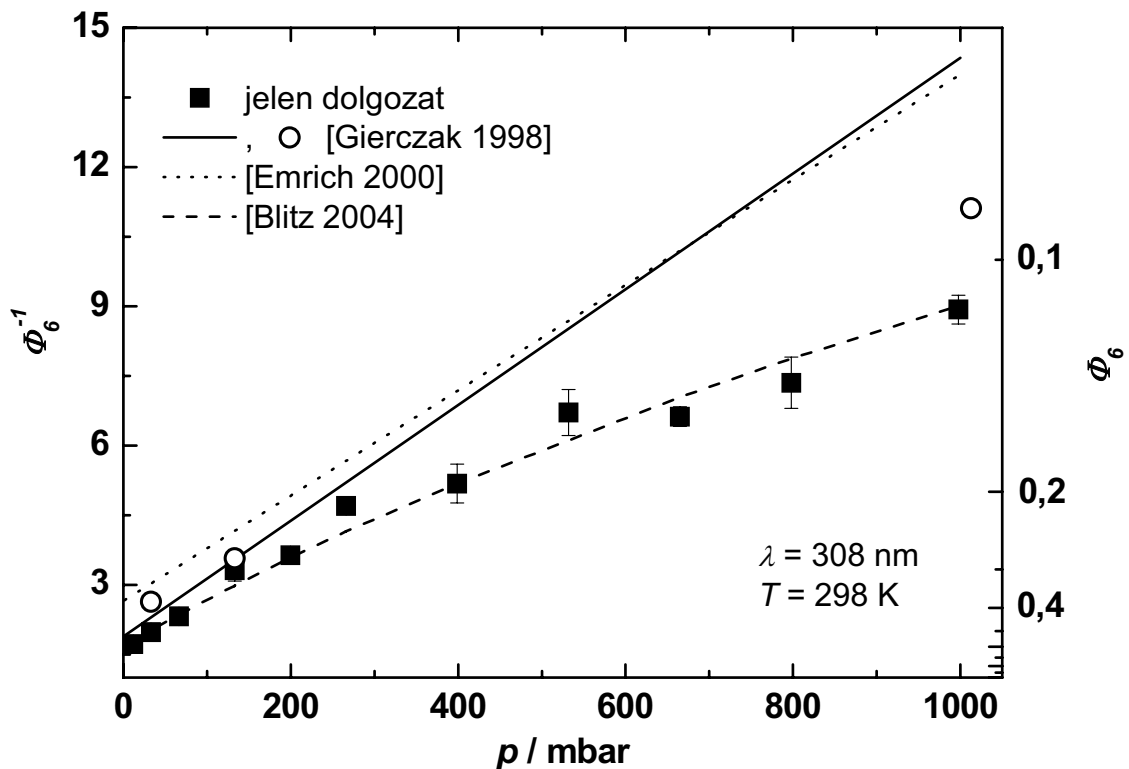
A Francisco és Aloisio által publikált jelentős vízhatás bekerült az IUPAC kritikai adatgyűjteményébe további megjegyzés nélkül [Atkinson 2005], noha ezt egyéb vizsgálat nem igazolta.

4.2.8 A kvantumhatásfokok összehasonlítása irodalmi adatokkal

Noha az acetont fotokémiájának kutatása nagy múltra tekint vissza, kevés adat található az irodalomban a légköri körülményekre vonatkozó fotolízis kvantumhatásfokáról.

A legszélesebb hullámhossztartományban (248–337 nm) Gierczak és munkatársai végeztek kísérleteket, akik – a 3.4 fejezetben leírthoz hasonló módon – impulzslézer-fotolízist követő GC-analízis segítségével határozták meg a fogyási kvantumhatásfokot, szintetikus levegőben [Gierczak 1998]. Az amerikai kutatók megállapították, hogy rövid hullámhosszon ($\lambda < 266$ nm) a levegőben mért fogyási kvantumhatásfok értéke $\Phi_6 = 1,0$ függetlenül a nyomástól. Saját, 248 nm-en végzett kísérleteim alátámasztják ezt a megállapítást. A vízhatás vizsgálata kapcsán 133 mbar össznyomáson $\Phi_6 = 0,94 \pm 0,06$ értéket mértem, egy másik kísérletsorozatban 1000 mbar szintetikus levegőben pedig $\Phi_6 = 1,00 \pm 0,03$ fogyási kvantumhatásfokot állapítottam meg ($T = 298\text{K}$).

A 4.16 ábrán a 308 nm-en, levegőben mért fogyási kvantumhatásfok értékeket hasonlítottam össze az irodalomban közölt eredményekkel. A 4.16 ábra úgynevezett Stern-Volmer diagram, a kioltógáz nyomásának függvényében ábrázoltam a kvantumhatásfok reciprokát.



4.16 ábra. Az aceton levegőben mért fogyási kvantumhatásfokának Stern-Volmer ábrázolása, összehasonlítva az irodalommal. Emrich és Warneck az acetilgyökképződés kvantumhatásfokát határozta meg 310 nm-en [Emrich 2000].

Gierczak és munkatársai a 282–337 nm hullámhossztartományban a fogyási kvantumhatásfok és a levegő nyomása közt lineáris Stern-Volmer összefüggést állapítottak

meg. Dolgozatukban megadnak egy összefüggést a nyomásfüggés leírására a teljes aktinikus hullámhossztartományban. Az összefüggésből számított $p - \Phi_6^{-1}$ egyenest ($\lambda = 308$ nm) bemutatom a 4.16 ábrán és az ábrán feltüntettem a 308 nm-es kísérleteikben közvetlenül meghatározott $\Phi_6 = 0,38; 0,28$ és $0,09$ ($p = 33; 133$ és 1013 mbar) értékek [Gierczak 1998] reciprokát is.

Emrich és Warneck az acetylgyök képződésének kvantumhatásfokát ($\varphi_{\text{CH}_3\text{CO}}$) határozták meg NO_2 jelenlétében, az acetylgyökből keletkező PAN gázkromatográfiás analízise alapján [Emrich 2000]. A fotolizáló fényforrásuk folytonos sugárzású Xe-lámpa volt, melynek spektrumából monokromátorral választották ki a kívánt hullámhosszat. 308 nm-en nem végeztek kísérletet, így a 310 nm-es eredményüket tárgyalom. 310 nm-en az acetylgyök-képződés kvantumhatásfoka gyakorlatilag megegyezik az aceton fogyási kvantumhatásfokával, így a Φ_6 -tal történő összehasonlítás megtehető. Emrich és Warneck a 280–330 nm hullámhossztartományban $\varphi_{\text{CH}_3\text{CO}}$ reciproka és a levegő nyomása közt lineáris összefüggést állapított meg, figyelembe veendő azonban, hogy a méréseket 130 mbar-nál nagyobb nyomásokon végezték; 310 nm-es eredményüket a 4.16 ábrán mutatom be.

Blitz és munkatársai az általuk kidolgozott, teljesen új, spektroszkópiai módszerrel határozták meg az aceton fotobomlási kvantumhatásfokát (ld. még a 2.3.2 szakaszban is) [Blitz 2004]. Az aceton impulzuslézer-fotolízisét követően a $\text{CH}_3\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{termékek}$ (7a) reakcióban keletkező hidroxilgyököt detektálták LIF spektroszkópiával, amiből aceton fogyási kvantumhatásfokot származtattak. A kísérleteket széles hullámhossz- (279–327,5 nm) hőmérséklet- (218–295 K) és nyomástartományban (0,66–540 mbar) végezték. A kapott nagyszámú mérési eredményből globális illesztéssel olyan paramétereket határoztak meg ($A_i(\lambda, T)$ $i = 0-4$), melyek segítségével $\varphi_{\text{CH}_3\text{CO}}(\lambda, p, T)$ és $\varphi_{\text{CO}}(\lambda, T)$ kiszámítható, $\varphi_{\text{CH}_3\text{CO}}$ és φ_{CO} összege pedig az adott hullámhosszon, nyomáson és hőmérsékleten érvényes fogyási kvantumhatásfokot adja meg. A 4.16 ábrán felrajzoltam a Blitz és szerzőtársai által javasolt összefüggéssel számított $\Phi_6^{-1}(308 \text{ nm}, p, 298 \text{ K})$ függvényt.

A 4.16 ábrán Stern-Volmer ábrázolásban bemutatott saját kísérleti eredményeim szemmel láthatóan nem írhatóak le egyenessel, a kisebb nyomásoknál mért pontok nagyobb meredekségű szakasszal jellemezhetők. A Blitz és munkatársai [Blitz 2004] által javasolt függvény nagyon jól leírja a tapasztalt nyomásfüggést, az adott nyomásokhoz tartozó kvantumhatásfokok esetében csak 10%-nál kisebb eltérések fordulnak elő. A másik két munkában közölt Stern-Volmer egyenesek a saját kísérleti pontjaim fölött helyezkednek el a

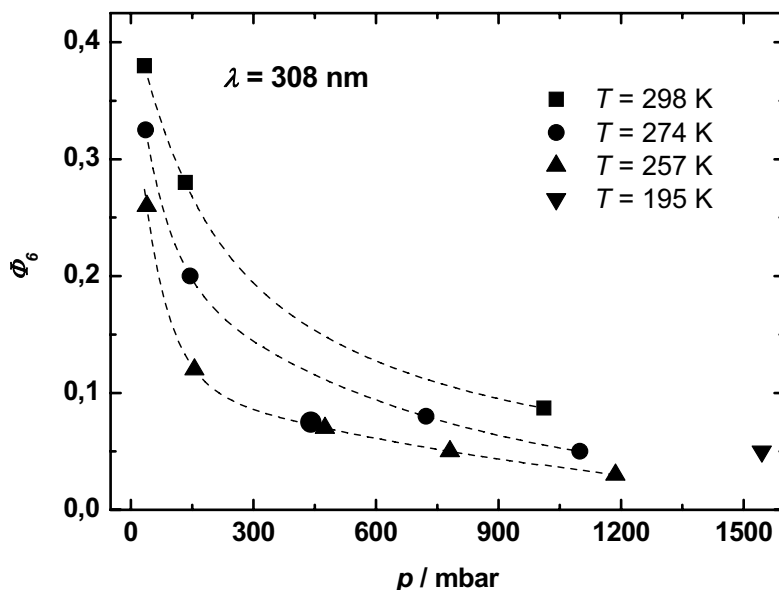
reciprokábrázolásban, ami adott nyomáson kisebb kvantumhatásfokot jelent. A megfelelő Φ_6 értékekben az eltérés azonban csak kisebb mértékű.

A leeds-i kutatók a kvantumhatásfok nyomásfüggését levegőben (0,6–80 mbar), N₂-ben (0,6–133 mbar) és héliumban (0,6–540 mbar) vizsgálták [Blitz 2004]. A mérési eredményeik kiértékelése során arra a következtetésre jutottak, hogy azonos nyomáson a három különböző kioltógázban mért kvantumhatásfokok között nincs szisztematikus eltérés (a He és N₂ puffergázokra vonatkozó részletes eredményeiket ezideig nem publikálták a szerzők). Ez a megállapítás ellentmond saját kísérleti eredményeimnek (4.14 táblázat), mely szerint a különböző gázokban a fogyási kvantumhatásfok értéke jelentősen eltérő, pl. $\Phi_6(400 \text{ mbar levegő}) = 0,193 \pm 0,017$ és $\Phi_6(400 \text{ mbar He}) = 0,278 \pm 0,005$ ($T = 298 \text{ K}$, $\lambda = 308 \text{ nm}$). A méréseim alapján a kvantumhatásfok nyomásfüggésének természete O₂, Xe és He gázokban hasonló, mint levegőben (ld. 4.18 ábra), Stern-Volmer típusú ábrázolásban különböző meredekségű szakaszokra osztható, de a $p - \Phi_6^{-1}$ értékpárokban a különböző kioltóknál jelentős az eltérés. A Blitz és munkatársai összefüggésével számolt kvantumhatásfok értékek így csak levegőben egyeznek meg saját mérési adataimmal a 4.16 ábrán is látható pontossággal, más kioltó gázok esetén eltérés tapasztalható.

A különböző hőmérsékleten mért fogyási kvantumhatásfok értékeket ($\lambda = 308 \text{ nm}$, $p = 33$ ill. 133 mbar) szintén összehasonlítottam a leeds-i kutatók eredményeiből számított kvantumhatásfokkal [Blitz 2004], és az adatokat a 4.13 táblázatban foglaltam össze. A 233–298 K hőmérséklettartományban ismét igen jó az egyezés az angol kutatók eredményeivel. Gierczak és munkatársai Φ_6 hőmérsékletfüggését 308 nm-en vizsgálták a 195–298 K tartományban [Gierczak 1998]. Kísérleteikből a következőt állapították meg: az aceton fogyási kvantumhatásfoka alacsony hőmérsékleten valamivel kisebb, mint szobahőmérsékleten, de a 274–223 K tartományban nem változik szisztematikusan a hőmérséklettel. Végső következtetésük az volt, hogy az aceton fogyási kvantumhatásfoka nem függ a hőmérséklettől. A közleményükben megadott $\Phi_6(p, T)$ értékeket a 4.17 ábrán mutatom be a hibahatárok mellőzésével (a behúzott vonalak csak szemléltetőek).

A 4.17 ábra alapján megállapítható, hogy inkább az amerikai kutatók kevés számú mérésen alapuló hibás következtetéséről beszélhetünk, mintsem arról, hogy a kvantumhatásfok független a hőmérséklettől. Azonos levegő koncentrációk mellett a hőmérséklet csökkenésével, talán csak egy kivétellel, rendre kisebb fogyási kvantumhatásfokot mértek. A dolgozatukban Stern-Volmer ábrázolásban mutatják be a különböző hőmérsékleten mért Φ_6 pontjaikat, ebben az ábrázolásban, főleg a hibák

felnagyítása miatt, a hőmérséklettől való függetlenség, vagy éppen függés, nem állapítható meg biztonsággal.

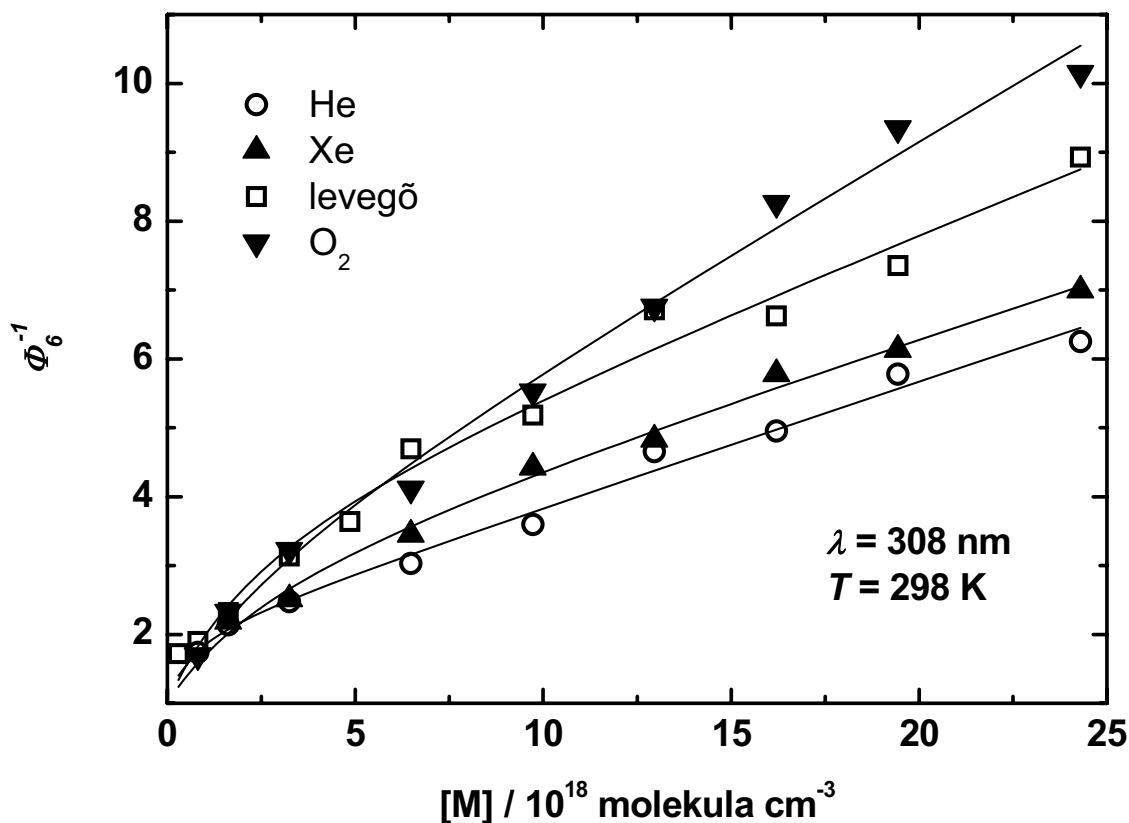


4.17 ábra. Gierczak és munkatársai különböző hőmérsékleten mért acetone fogyasztási kvantumhatásfoka a levegő nyomásának függvényében [Gierczak 1998].

4.2.9 Az acetone fotodisszociációjának mechanizmusa

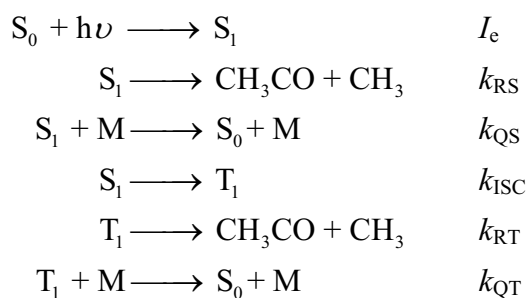
Megállapítottam, hogy 308 nm-en az acetone fogyasztási kvantumhatásfoka a puffergáz nyomásának (koncentrációjának, [M]) növelésével jelentős mértékben csökken (ld. a 4.14 táblázatban). A $\Phi_6^{-1} - [M]$ Stern-Volmer ábrázolásban minden kioltógáz esetén azt tapasztaltam, hogy a kísérleti pontok, szemben a gyakran előforduló lineáris összefüggéssel, egyértelműen nem egyenest határoznak meg (ld. a 4.18 ábrát). A kis nyomásokhoz tartozó pontok egy nagyobb meredekségű szakasszal jellemezhetők, míg a nagyobb nyomásoknál meghatározott Φ_6^{-1} értékek egy kisebb meredekségű egyenest adnak meg (a kisebb meredekségű szakasz kb. 133 mbar-tól kezdődik, ami $[M] = 3,24 \cdot 10^{18}$ molekula cm^{-3} koncentrációnak felel meg 298 K-en). Ebből az következik, hogy a terméképződés legalább két kioltható gerjesztett állapotból indul ki.

A légköri körülmények közt, azaz O_2 jelenlétében, végbemenő acetone fotolízis mechanizmusát mindössze két közlemény tárgyalja a szakirodalomban [Gierczak 1998], [Emrich 2000]. Azonban mindkét közleményben egyetlen gerjesztett állapotból történő fotodisszociációs mechanizmust javasolnak, így Φ_6^{-1} és [M] között lineáris összefüggés adódik.



4.18 ábra. Az aceton fogyási kvantumhatásfokának függése a kioltógáz koncentrációjától. A folytonos vonalak a javasolt mechanizusból levezetett függvény illesztésének eredményei.

A doktori munkámban már többször hivatkozott leeds-i kutatók feltételezése az, hogy a termékképződés a gerjesztett szingulett és triplett állapotból is végbemegy [Blitz 2004]. A szerzők ezideig nem publikálták mechanizmusuk részleteit, azonban megkeresésemre megküldték részemre [Blitz 2005]. A fotodisszociáció javasolt mechanizmusa a következő:



A mechanizmusban szereplő I_e a fényelnyelés sebessége, k_{RS} és k_{QS} az első gerjesztett szingulett állapotból (S_1) történő termékképződés és ezen állapot fizikai kioltásának sebességi együtthatója, k_{ISC} a spinváltó átmenet sebességi együtthatója, valamint k_{RT} és k_{QT} az első gerjesztett triplett állapotból (T_1) történő termékképződés és ezen állapot fizikai kioltásának sebességi együtthatója. A mechanizmus nem tartalmazza a fluoreszcencia és foszforeszcencia

energiavesztési folyamatokat, mert azok kvantumhatásfoka elhanyagolható a termékképződéshez képest, továbbá nem számol CO képződésével, mert 308 nm hullámhosszon termokémiai okok miatt szénmonoxid nem keletkezhet (ld. a 4.2.12 szakaszban).

A mechanizusból, a szereplő paraméterekkel, a fogyási kvantumhatásfokot kétféleképpen fejezhetjük ki. Egyrészt a kvázistacionaritási feltétel:

$$\frac{d[S_1]}{dt} = 0 \text{ és } \frac{d[T_1]}{dt} = 0$$

felhasználásával megoldhatjuk a reakciórendszerre felírt algebrai egyenletrendszert. Ennél is egyszerűbb azonban a levezetés, ha a kvantumhatásfokot klasszikus matematikai valószínűségként kezeljük, amikor is a kvantumhatásfok közvetlenül felírható:

$$\Phi_6 = \frac{k_{RS}}{k_{RS} + k_{QS}[M] + k_{ISC}} + \left(\frac{k_{ISC}}{k_{RS} + k_{QS}[M] + k_{ISC}} \right) \left(\frac{k_{RT}}{k_{RT} + k_{QT}[M]} \right)$$

Ebből egyszerű átrendezéssel és új paraméterek bevezetésével a következőt kapjuk:

$$\Phi_6^{-1} = \frac{(1 + a_2 + a_1[M])(1 + a_3[M])}{(1 + a_3[M] + a_2)} \quad \text{ahol } a_1 = \frac{k_{QS}}{k_{RS}}, \quad a_2 = \frac{k_{ISC}}{k_{RS}}, \quad a_3 = \frac{k_{QT}}{k_{RT}} \quad (E10)$$

A levezetett (E10) függvényt az a_1 , a_2 és a_3 paraméterek optimalizálásával illeszttem a kísérleti pontokra, ennek eredményét a 4.18 ábrán mutatom be. Megállapítható a jó illeszkedés, a függvény minden kioltógázra jól leírja a tapasztalt nyomásfüggést. A 4.16 táblázatban megadom az illesztés során meghatározott paraméterek értékét. Ezekből a paraméterekből azonban nem vonhatók le egyértelmű mechanisztikus következtések. Így például az a_3 paraméter értékének változásához nem rendelhető fizikai tartalom. Ennek az az oka, hogy a kis nyomású tartományban kísérleti okok miatt csak kisszámú kvantumhatásfokot tudtam meghatározni, így a paraméterbecslés erre a kezdeti görbeszakaszra nagyon bizonytalan.

Megfigyelhető viszont, hogy nagyobb kioltógáz koncentrációknál, ahol a kísérletek többségét végeztem, a meghatározott Φ_6^{-1} értékek $[M]$ függvényében jó közelítéssel egyenest adnak. Nagy puffergáz koncentrációk esetén a következő egyszerűsítést tehetjük:

$$(1 + a_3[M] + a_2) \approx (1 + a_3[M]),$$

így a kvantumhatásfok reciprokát leíró függvény lineáris összefüggéssé egyszerűsödik:

$$\Phi_6^{-1} = (1 + a_2 + a_1[M]) \quad (E11)$$

Elvégeztem az (E11) összefüggés szerinti illesztéseket is az $[M] \geq 3,24 \cdot 10^{18}$ molekula cm^{-3} koncentrációkhoz tartozó kísérleti pontokra. A meghatározott a_1 és a_2 illesztési paramétereket a 4.16 táblázat utolsó két oszlopában adom meg. Az a_1 értékek a várakozásnak megfelelően alakulnak, a gázok kioltási hatékonyságának növekedésével nőnek ($\text{He} < \text{Xe} < \text{levegő} < \text{O}_2$), míg a_2 értékei hibahatáron belül függetlenek a puffergáztól anyagi minőségétől.

Puffergáz	3 paraméteres illesztés			2 paraméteres illesztés	
	$10^{19} a_1^a$	a_2^b	$10^{18} a_3^a$	$10^{19} a_1^a$	a_2^b
He	$1,81 \pm 0,14$	$1,13 \pm 0,34$	$3,47 \pm 3,03$	$1,89 \pm 0,12$	$0,89 \pm 0,17$
Xe	$1,70 \pm 0,25$	$2,54 \pm 0,95$	$1,14 \pm 0,44$	$2,10 \pm 0,13$	$1,11 \pm 0,19$
Levegő	$2,12 \pm 0,04$	$3,36 \pm 0,14$	$1,57 \pm 0,07$	$2,59 \pm 0,21$	$1,63 \pm 0,29$
O ₂	$3,13 \pm 0,47$	$2,98 \pm 2,21$	$1,19 \pm 0,65$	$3,53 \pm 0,21$	$1,12 \pm 0,31$

^a mértékegysége: molekula⁻¹ cm³; ^b dimenzió nélküli mennyiség.

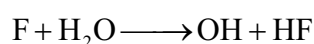
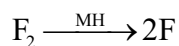
4.16 táblázat. A javasolt mechanizmus alapján a kísérleti pontokra illesztett $[M] - \Phi_6^{-1}$ függvény paraméterei, 2 paraméteres és 3 paraméteres illesztés esetén.

Az $a_1 = k_{\text{QS}}/k_{\text{RS}}$ paraméter értéke növekszik a He - Xe - levegő - O₂ sorrendben, ami a kioltás hatékonyságának növekedését mutatja (az elektrongerjesztett S₁ állapotból induló unimolekulás bomlás nyomásfüggetlen). Az O₂ kioltási hatékonysága kb. kétszer nagyobb a He puffergázénál (4.16 táblázat). Ez a viszonylag kisebb különbség a hatékonyságban, összhangban van azzal, hogy a nagyobb nyomású tartományban a szingulett állapotból történik a kioltás. Az $a_2 = k_{\text{ISC}}/k_{\text{RS}}$ értékek ezzel szemben nem mutatnak egyirányú változást, átlaguk $1,19 \pm 0,3$, függetlenül a kioltógáz anyagi minőségétől. Az a_2 paraméter értékének invarianciája alátámasztja a javasolt mechanizmus azon vonatkozását, hogy a benne szereplő spinváltó (ISC) lépés unimolekulás folyamat és nem ütközések által elősegített szingulett-triplett átmenet. Összefoglalva: kísérleti eredményeim teljes összhangban vannak a Blitz és munkatársai által javasolt fotodisszociációs mechanizmussal [Blitz 2004], [Blitz 2005]. Így különösen meglepő, hogy a szerzők a 2004-ben megjelent közleményükben arról tesznek említést, hogy az acetone fotolízis kvantumhatásfoka független a puffergáz minőségétől [Blitz 2004].

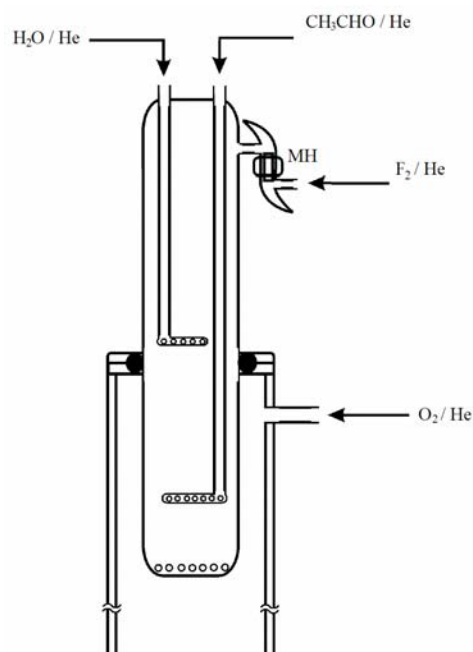
A javasolt mechanizmus további alátámasztására kis kioltógáz koncentrációknál további fotolízis kísérletek elvégzését tervezzük, és ugyancsak tervezzük a nyomásfüggés vizsgálatát más hőmérsékleteken.

4.2.10 Az acetilgyök reakciója O₂-vel

A reakció vizsgálatával céлом annak eldöntése volt, hogy az acetilgyök + O₂ reakcióban keletkezik-e hidroxilgyök. A reakciót gyorsáramlásos készülékben tanulmányoztam, az OH-gyököt LIF spektroszkópiával detektáltam (ld. 2.2 fejezet). Az acetilgyök szelektív előállítására az acetaldehid + OH reakciót használtam, melyhez az OH-gyököt fluoratom és vízgőz reakciója szolgáltatta (MH = mikrohullámú kisülés).



A kísérletekben egy olyan speciális injektort használtam, aminek a belsejében a fenti két konverziós reakciót egymástól időben és térben elkülönítve lehet végrehajtani (4.19 ábra).

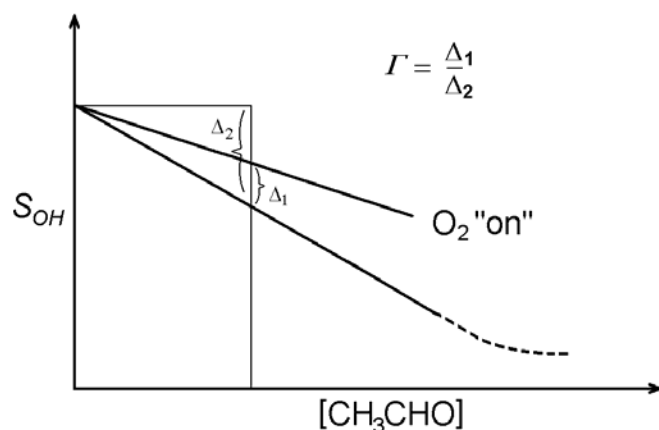


4.19 ábra. A $\text{CH}_3\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{termékek}$ (7a) reakció vizsgálatára használt gyorsáramlásos készülék vázlatos rajza.

Azt tapasztaltam, hogy az injektorból kilépő acetilgyök és a reaktor oldalsó csövén bevezetett O₂ reakciójában részben hidroxilgyök keletkezik (7a), amit a detektorblokkban LIF spektroszkópiával azonosítottam és koncentrációját a jel nagyság alapján becsültem.



A (7) reakció a (7b) asszociációs reakciócsatorna miatt nyomásfüggő, a hidroxilgyök képződésének az alacsony nyomás kedvez. A kidolgozott kísérleti módszerrel az OH-képző reakciócsatorna (7a) elágazási aránya (Γ_{7a}) meghatározható. Az elágazási arány az adott reakcióút- és a bruttó reakció sebességi együtthatójának a hányadosa, ez esetben: $\Gamma_{7a} = k_{7a} / k_7$. A kidolgozott kísérleti eljárás szerint az elágazási arány meghatározása az OH-koncentrációval arányos LIF intenzitások összehasonlításán alapul, a módszer megértéséhez a 4.20 ábra nyújt segítséget.



4.20 ábra. A (7a) reakció elágazási arányának meghatározására használt eljárás szemléltetése.

Az $F + H_2O$ reakcióban keletkező hidroxilgyök egy részét a (4.1) reakcióban CH_3CHO hozzáadásával elfogyasztjuk, miközben acetilgyök keletkezik. Az OH-koncentráció csökkenését a mért LIF-intenzitás (S_{OH}) csökkenése (Δ_2) jelzi. Ezután a reaktorba O_2 -t vezetünk be, ekkor az acetilgyök + O_2 (7a) reakcióban keletkező OH-gyök növeli a mért LIF-jelét (Δ_1). Δ_1 és Δ_2 hányadosa megadja a (7a) reakció elágazási arányát. A módszer előnye, hogy a reakciók sebességi együtthatójának meghatározása nélkül, csupán relatív koncentrációk összehasonlításával megadható a reakció elágazási aránya.

Az elvégzett kísérletek eredményét a 4.17 táblázatban foglaltam össze. Egyértelműen megállapítottam, hogy a $CH_3CO + O_2$ (7) reakcióban keletkezik hidroxilgyök, a (7a) reakcióút elágazási arányára $\Gamma_{7a} = 0,14-0,32$ értékeket határoztam meg. Ugyanazon kísérleti paraméterek mellett, a nagyobb reakcióidőknél rendszeresen nagyobb elágazási arányt mértem. Ennek egyik lehetséges magyarázata, hogy a kis reakcióidők alatt nem ment teljesen végbe a $CH_3CO + O_2 + M \longrightarrow$ termékek (7) reakció. A (7) reakció nyomásfüggő, amelynek sebességi együtthatójára a kísérleteimben alkalmazott alacsony nyomásokon nincs adat a kinetikai irodalomban. Blitz és munkatársai 13 mbar nyomáson $k_7 \approx 2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ értéket állapítottak meg [Blitz 2002], amiből a kísérleteimben alkalmazott legkisebb

nyomáson $k_7 \approx 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sebességi együttható érték becsülhető. Ezzel a sebességi együtthatóval a kísérletekben előforduló legkisebb O_2 -koncentráció mellett is $t_{1/2} < 2$ ms felezési időt kapunk az acetylgyök koncentrációra – ennek sokszorosánál végeztem a méréseket: $t = 16,8\text{--}125,2$ ms. A tapasztalt jelenségre így nem adható egyértelmű magyarázat. Γ_{7a} kísérleti meghatározása során a lehetséges rendszeres mérési hibák mind az elágazási arány alulbecslését okozzák, így $p \leq 3,6$ mbar nyomáshoz $\Gamma_{7a} > 0,32$ alsó becslést adok meg a (7a) reakció elágazási arányára.

p mbar	t ms	$[\text{F}]_0$ 10^{12} cm^{-3}	$[\text{H}_2\text{O}]$ 10^{13} cm^{-3}	$[\text{CH}_3\text{CHO}]$ 10^{11} cm^{-3}	$[\text{O}_2]$ 10^{14} cm^{-3}	Γ_{7a}
1,32	16,8	1,98	1,42	4,28	3,61	0,17
1,32	43,5	1,98	1,42	4,28	3,61	0,26
2,97	38,0	4,47	3,21	10,00	8,13	0,14
2,97	97,9	4,47	3,21	10,00	8,13	0,27
3,60	20,3	2,39	1,71	5,14	4,35	0,20
3,60	30,9	2,39	1,71	5,14	4,35	0,20
3,60	52,3	2,39	1,71	5,14	4,35	0,28
3,60	71,5	2,39	1,71	5,14	4,35	0,32
6,69	48,5	5,72	4,10	12,30	10,40	0,18
6,69	125,2	5,72	4,10	12,30	10,40	0,19

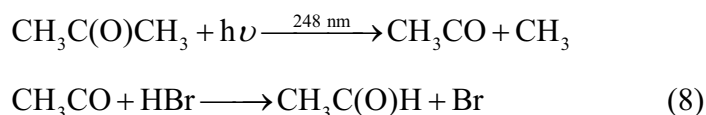
4.17 táblázat. A $\text{CH}_3\text{CO} + \text{O}_2$ (7a) reakció vizsgálatának kísérleti körülményei és a reakció elágazási aránya ($T = 298 \text{ K}$).

Hidroxilgyök keletkezéséről az acetylgyök és O_2 reakciójában először Michael és munkatársai számoltak be [Michael 1985]. Gyorsáramlásos készülékben vizsgálták a $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{OH} \longrightarrow \text{termékek}$ reakció kinetikáját, miközben azt tapasztalták, hogy O_2 feleslegben szinte teljesen visszaáll a kiindulási OH-koncentráció. Az OH-gyök előállítására a $\text{H} + \text{NO}_2$ reakciót használták. Később, az acetylgyököt CH_3CHO és Cl-atom reakciójában előállítva megerősítették, hogy valóban a (7a) reakcióban keletkezik a hidroxilgyök. Michael és munkatársai a (7a) reakcióval kapcsolatban kvantitatív eredményeket nem adnak meg. Tyndall és munkatársai szintén a $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{OH}$ reakció vizsgálata kapcsán számoltak be teljesen hasonló megfigyelésről [Tyndall 1995]. Egy későbbi munkájukban relatív kísérleti technikával tanulmányozták a $\text{CH}_3\text{CO} + \text{O}_2$ és a $\text{CH}_3\text{CO} + \text{Cl}_2$ reakciókat, fotolitikus rendszerben [Tyndall 1997]. A reakció végtermékeit infravörös spektroszkópiával analizálták és ebből vontak le közvetett következtetéseket. Eszerint, 27 mbar-nál nagyobb nyomáson a

$\text{CH}_3\text{CO} + \text{O}_2 + \text{M} \longrightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + \text{M}$ (7b) reakció elágazási aránya közel egységnyi, míg 9 mbar alatti nyomáson 0,5-nél kisebb érték, mert alacsony nyomáson hidroxilgyök is keletkezik a (7a) reakcióban.

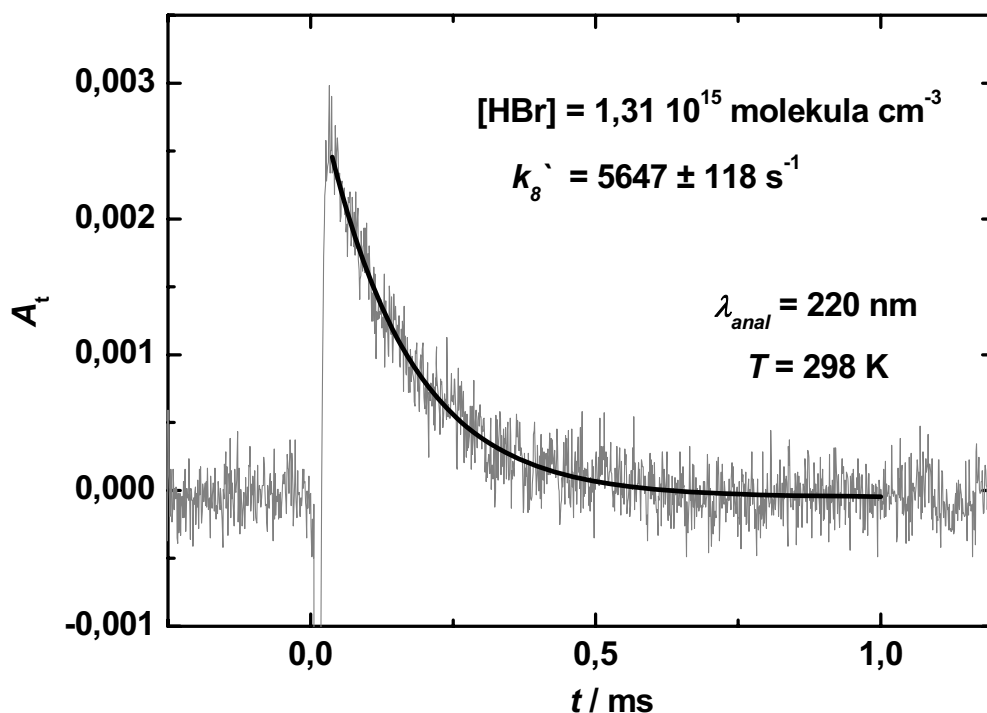
A hidroxilgyök keletkezésének molekuláris mechanizmusa a (7a) reakcióban még nem teljesen tisztázott. Valószínű magyarázat, hogy a $\text{CH}_3\text{CO} + \text{O}_2$ reakcióban első lépésben egy rezgésileg erősen gerjesztett $(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2)^*$ szabadgyök keletkezik. Ennek az úgynevezett „kémiai aktivációs” mechanizmusnak a második lépése egy molekulán belüli H-atom vándorlás, ami öttagú gyűrűs átmeneti komplexen keresztül valósul meg. A létrejövő $\text{CH}_2\text{CO}(\text{O}_2)\text{H}$ -gyök még mindig tartalmaz fölös energiát, így elbomolhat $\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} + \text{CO}$ termékekre. Romero és munkatársai az acetilgyök O_2 -vel végbemenő reakciójában valóban tapasztalták formaldehid keletkezését [Romero 2005]. Új keletű közleményükben Devolder és munkatársai kétségbe vonták azonban, hogy a CH_2O termék közvetlenül a $\text{CH}_3\text{CO} + \text{O}_2$ reakcióban keletkezik [Devolder 2006]. A formaldehid keletkezésének vizsgálatát szintén tervezzük a közeljövőben (gyorsáramlásos technikával, LIF detektálást alkalmazva).

4.2.11 Acetilgyök reakciója hidrogén-bromiddal



Az acetilgyök és a HBr molekula között lejátszódó reakciót impulzuslézer-fotolízis – tranziens abszorpciós (LF/TA) kinetikai készülékben vizsgáltam, az acetilgyököt aceton fotolízisével állítottam elő (3.3 fejezet). Az acetilgyök nem fluoreszkál, ismert azonban az abszorpciós spektruma [Maricq 1996]. Az acetilgyöknek széles hullámhossztartományban (~180–260 nm) van elnyelése, a spektrum strukturátlan, maximuma 220 nm körül található. Az abszorpciós keresztmetszet a maximumban $\sigma_{\text{CH}_3\text{CO}} = 1,1 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ molekula}^{-1}$. Ez a fényelnyelés már lehetővé teszi kinetikai vizsgálatok elvégzését abszorpciós spektroszkópiával. Az abszorpciós módszerek azonban mind szelektivitásban, mind érzékenységben elmaradnak a fluoreszcenciás technikáktól. A szelektivitást a detektálás hullámhossza határozza meg, a méréseket 220 nm-en végeztem ($\lambda_{\text{anal}} = 220 \text{ nm}$). Ezen a hullámhosszon a rendszerben nincs jelen olyan anyag, aminek az acetilgyökkel összemérhető elnyelése lenne. Az érzékenység növelésére adott hullámhosszon a koncentráció, illetve optikai úthossz növelése ad lehetőséget. A koncentráció, a zavaró gyök-gyök reakciók

sebességének növekedése miatt, csak bizonyos határig növelhető, így a kísérleteket egy $l = 1$ m optikai úthosszú reaktorban hajtottam végre. A fényelnyelés mértéke a $t = 0$ időpontban általában 0,3% volt.



4.21 ábra. Tipikus acetilgyök abszorbancia lecsengés és az illesztett exponenciális függvény.

A méréseket a szokásos pszeudo-elsőrendű körülmények közt végeztem. A pszeudo-elsőrend feltétele jól teljesült, az acetilgyök koncentrációja a reakcióidő függvényében exponenciálisan csökkent. A 4.21 ábrán egy tipikus acetilgyök abszorbancia lecsengést mutatok be. A mérőprogram a lézervillanás előtt mért, a reaktoron átmenő intenzitás (I_0) és a lézer elsütése után mért időfelbontott átmenő intenzitás (I_t) értékekből számítja ki az abszorbancia-idő függvényt (A_t).

$$A_t = \ln \left(\frac{I_0}{I_t} \right) = \sigma_{\text{CH}_3\text{CO}} \cdot [\text{CH}_3\text{CO}]_t \cdot l \quad (\text{E12})$$

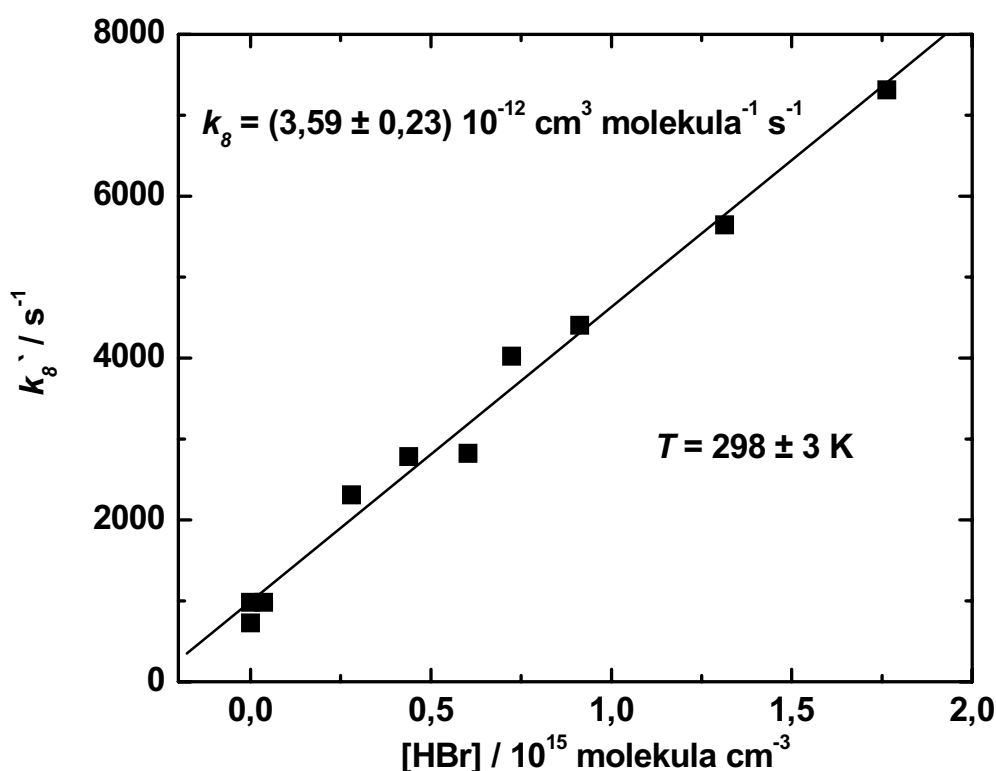
$$A_t = A_0 \exp(-k_8' \cdot t) \quad (\text{E13})$$

A Lambert-Beer törvény alapján az abszorbancia arányos az acetilgyök koncentrációjával (E12), így az abszorbancia időfüggéséből közvetlenül számítható a pszeudo-elsőrendű együttható (k_8') az (E13) összefüggéssel, ahol A_0 a kezdeti abszorbancia. A 4.21 ábrán megadom az adott kísérletre vonatkozó hidrogén-bromid koncentrációt és az illesztett exponenciális függvény k_8' időállandóját is. Az ábrán bemutatott kinetikai görbét 1500

lézerlövés átlagolásával kaptam, ekkor a nagyfrekvenciás zaj már jórészt kiátlagolódik és az illesztési paraméter hibája mindössze 2–3%. A reakció bimolekulás sebességi együtthatójának meghatározására tíz HBr koncentrációnál végeztem kísérletet; paramétereiket a 4.18 táblázatban foglaltam össze. A 4.22 ábrán k_8' -t a hidrogén-bromid koncentráció függvényében ábrázoltam és a $k_8' = k_8[\text{HBr}] + k_d$ összefüggés szerint lineáris regresszióval határoztam meg a reakció bimolekulás sebességi együtthatóját, melyre k_8 (298 K) = $(3,59 \pm 0,23) 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ értéket kaptam.

T K	p mbar	$[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]$ molekula cm^{-3}	$F(248 \text{ nm})$ mJ cm^{-2}	$[\text{CH}_3\text{CO}]_0$ molekula cm^{-3}	$[\text{HBr}]$ molekula cm^{-3}	k_8' s^{-1}
298 ± 3	266	$(2 - 4) 10^{16}$	30 – 80	$\sim 3 10^{12}$	$(0 - 1,77) 10^{15}$	727 – 7316

4.18 táblázat. A $\text{CH}_3\text{CO} + \text{HBr}$ (8) reakció kinetikai vizsgálatának körülményei és eredményei.



4.22 ábra. A $\text{CH}_3\text{CO} + \text{HBr}$ (8) reakcióra meghatározott pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatók ábrázolása a HBr koncentráció függvényében.

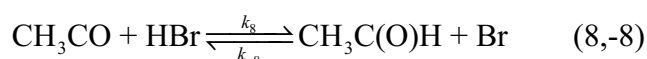
A HBr nélkül végzett kísérletekben 800 s^{-1} körüli lecsengési állandót kaptam (k_d). Ez főleg az acetilgyök diffúziójára és a reaktor falán történő fogyására vezethető vissza. A bimolekulás sebességi együttható származtatásakor ezeket a pontokat is figyelembe vettem (ld. a 4.22 ábrán). A k_8' - [HBr] függvény a kísérleti körülmények mellett lineáris, így teljesült a pszeudo-elsőrendűség feltétele. A 4.22 ábra kísérleteit 266 mbar nyomáson, hélium puffergázban végeztem. Annak kizárására, hogy az aceton fotolízisekor keletkező rezgésileg gerjesztett, „forró” acetilgyök szerepet játszik a reakcióban, felvettem néhány abszorbancia lecsengést 106 és 665 mbar nyomású héliumban is. A vizsgált nyomástartományban a reakciónak nem volt kimutatható nyomásfüggése.

Az acetilgyök + HBr reakcióra, saját közleményünkön kívül [Kovács 2005], csak egyetlen kinetikai eredmény található az irodalomban [Niiranen 1992]. Niiranen és munkatársai egy fotoionizációs tömegspektrométerrel felszerelt, fűthető csőreaktorban, 300–400 K hőmérséklettartományban vizsgálták a reakciót. Az acetilgyököt metil-etil-ketonból, impulzuslézer-fotolízissel állították elő. Az általuk megadott Arrhenius egyenletből k_8 (298 K) = $(3,85 \pm 0,53) 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sebességi együttható adható meg, ami jól egyezik a saját eredményemmel.

4.2.12 Az acetilgyök képződési entalpiája, az aceton fotobomlásának határhullámhossza

Az acetilgyök + HBr reakció vizsgálatával céлом az acetilgyök standard képződési entalpiájának, $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{CH}_3\text{CO})$, meghatározása volt. A képződési entalpia segítségével megadható például az aceton fotodisszociációjának (6a) és (6b) határhullámhossza, vagy a $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{--H}$ kötés kötődisszociációs energiája az acetaldehid molekulában.

A termodinamika és a reakciókinetika közt kapcsolatot teremt az az összefüggés, miszerint a reakció egyensúlyi állandója megadható az oda- és a visszairányú reakciólépés sebességi együtthatóinak hányadosával. Szabadgyökök termokémiai adatainak meghatározására gyakran használják az úgynevezett brómozási kinetikai egyensúlyokat, mert esetükben az oda- és a visszairányú reakció is jól tanulmányozható. Brómozási kinetikai egyensúlyra példa az általam vizsgált (8,-8) reakció.



T hőmérsékleten az egyensúlyi állandó:

$$K_T = \frac{k_8}{k_{-8}}$$

A reakció szabadentalpia-változása ez egyensúlyi állandóból számítható:

$$\Delta_r G_T^\circ = -RT \ln(K_T) = \Delta_r H_T^\circ - T \Delta_r S_T^\circ \quad (\text{E14})$$

Amennyiben csak egy hőmérsékleten áll rendelkezésre az oda- és a visszairányú reakció sebességi együtthatója, akkor az úgynevezett *III. főtétel analízist* alkalmazzuk [Berkowitz 1994]. Ez az eljárás feltételezi, hogy ismerjük a vizsgált szabadgyök entrópiáját T hőmérsékleten. Ekkor a reakció entrópiaváltozása:

$$\Delta_r S_T^\circ = S_T^\circ(\text{CH}_3\text{CHO}) + S_T^\circ(\text{Br}) - S_T^\circ(\text{CH}_3\text{CO}) - S_T^\circ(\text{HBr}) \quad (\text{E15})$$

Egyszerű a számítás, ha a szabadgyök entrópiája termokémiai táblázatokban megtalálható. Feltéve, hogy a szabadgyök molekuláris paraméterei (kötéstávolságok és kötésszögek) spektroszkópiái vagy elméleti vizsgálatokból ismertek, a szabadgyök S_T° értéke kiszámítható statisztikus termodinamikai összefüggések felhasználásával. A reakció szabadentalpia-változását az egyensúlyi állandóból számoljuk az (E14) egyenlet szerint, majd ebből és a reakcióentrópia kiszámított értékéből meghatározzuk a reakcióentalpiát az adott hőmérsékleten:

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r G_T^\circ + T \Delta_r S_T^\circ \quad (\text{E16})$$

$\Delta_r H^\circ$ standard, szobahőmérsékletre vonatkozó értékét a moláris hőkapacitások ismeretében számítjuk:

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \Delta_r H_T^\circ - \int_{298}^T \Delta_r C_p^\circ dT$$

ahol $\Delta_r C_p^\circ$ a reakció moláris hőkapacitás változása, ami a termékek és reaktánsok hőkapacitásából számítható:

$$\Delta_r C_p^\circ = C_p^\circ(\text{CH}_3\text{CHO}) + C_p^\circ(\text{Br}) - C_p^\circ(\text{CH}_3\text{CO}) - C_p^\circ(\text{HBr})$$

A reakció standard moláris entalpia-változásából a szabadgyök standard moláris entalpiája meghatározható, ha a reakcióban résztvevő többi anyag hasonló adata rendelkezésre áll.

$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CH}_3\text{CO}) = \Delta_f H_{298}^\circ(\text{CH}_3\text{CHO}) + \Delta_f H_{298}^\circ(\text{Br}) - \Delta_r H_{298}^\circ - \Delta_f H_{298}^\circ(\text{HBr}) \quad (\text{E17})$$

Amennyiben ismerjük az oda- és visszairányú reakció sebességi együtthatóinak hőmérsékletfüggését, akkor a *II. főtétel analízis* szerint számolhatunk. Ekkor az aktiválási energiák különbségeként közvetlenül megadható a reakcióentalpia.

Az általam meghatározott szobahőmérsékletű k_8 reakciósebességi együtthatóhoz az irodalomból vettem $k_8 = (3,89 \pm 0,20) 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ értékét [Atkinson 1999], és a III. főtétel analízissel számítottam ki az acetilgyök standard képződési entalpiáját. A

számításokhoz szükséges termokémiai adatokat a 4.19 táblázatban adom meg. A reakció szabadentalpia-változása a következő:

$$\Delta_r G_{298}^{\circ} = -RT \ln \left(\frac{k_8}{k_{-8}} \right) = -8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} 298,15 \text{ K} \ln \left(\frac{(3,59 \pm 0,23)10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}}{(3,89 \pm 0,20)10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}} \right) = 0,20 \pm 0,27 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Az entrópiaváltozás (E15) alapján:

$$\Delta_r S_{298}^{\circ} = (267,45 + 175,02 - 267,46 - 198,7) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = -23,69 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

A moláris reakcióentalpia (E16) szerint:

$$\Delta_r H_{298}^{\circ} = (0,20 \pm 0,27) \text{ kJ mol}^{-1} + 298,15 \text{ K} (-23,69)10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = -6,86 \pm 0,27 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Végül az acetilgyök képződési entalpiája (E17) összefüggésből:

$$\Delta_r H_{298}^{\circ} (\text{CH}_3\text{CO}) = ((-165,8 \pm 0,65) + (111,9 \pm 0,1) - (-6,86 \pm 0,27) - (-36,3 \pm 0,2)) \text{ kJ mol}^{-1} = (-10,04 \pm 0,55) \text{ kJ mol}^{-1}$$

Kísérleteim megkezdésekor az acetilgyök képződési entalpiája nem volt kellő pontossággal ismert [Simões 1996]. Így érthető, hogy az utóbbi években egy kísérleti [Fogleman 2004] és több magas szintű elméleti dolgozatot is közöltek a témában [Viskolcz 2000], [Parthiban 2001], [Janoschek 2002]. Az IUPAC 2005-ös kritikai gyűjteményében ajánlott érték, $\Delta_r H_{298}^{\circ} (\text{CH}_3\text{CO}) = -10,3 \pm 1,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ [Ruscic 2005], és az ezt követően publikált legújabb kísérleti adat pedig $\Delta_r H_{298}^{\circ} (\text{CH}_3\text{CO}) = -9,8 \pm 1,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ [Fogleman 2004]. Az általam meghatározott képződési entalpiaérték a fenti adatokkal nagyon jó egyezést mutat, újabb igazolásul szolgálva a kinetikai módszerek megbízhatóságára, képződési entalpiák meghatározásában.

Molekula	S_{298}° $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$\Delta_r H_{298}^{\circ}$ kJ mol^{-1}
CH ₃ CO	267,46 ± 0,01 ^a	-10,04 ± 0,55 ^c
HBr	198,7 ± 0,0 ^a	-36,3 ± 0,2 ^a
CH ₃ C(O)H	267,45 ^b	-165,8 ± 0,65 ^b
Br	175,02 ± 0,00 ^a	111,9 ± 0,1 ^a

^a [JPL 2003]; ^b [Ruscic 2005]; ^c jelen dolgozatban számított érték.

4.19 táblázat. A (8,-8) egyensúlyi reakcióban szereplő molekulák termokémiai adatai.

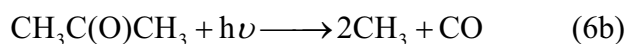
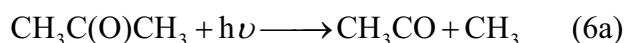
Az általam meghatározott acetilgyök képződési entalpiával kiszámítottam a $\text{CH}_3\text{C(O)}\text{--H}$, a $\text{CH}_3\text{C(O)}\text{--CH}_3$ és a $\text{CH}_3\text{--CO}$ kötések kötésdisszociációs energiáját. A számoláshoz felhasznált képződési entalpiákat a 4.20 táblázatban adom meg. A táblázat adatai alapján a számított kötéserősségek a következők:

$$DH_{298}^{\circ}(\text{CH}_3\text{C(O)}\text{--CH}_3) = (353,7 \pm 1,9) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$DH_{298}^{\circ}(\text{CH}_3\text{--CO}) = (46,2 \pm 1,3) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$DH_{298}^{\circ}(\text{CH}_3\text{C(O)}\text{--H}) = (374,1 \pm 1,5) \text{ kJ mol}^{-1}$$

A $\text{CH}_3\text{C(O)}\text{--CH}_3$ és a $\text{CH}_3\text{--CO}$ kötések disszociációs energiájának segítségével megadható az acetone (6a) és (6b) fotokémiai reakciójának a termodinamika által meghatározott határhullámhossza (λ_{hat}).



A (6a) folyamatra $\lambda_{\text{hat}} = 338 \text{ nm}$, a (6b)-re $\lambda_{\text{hat}} = 299 \text{ nm}$ értéket kaptam, összhangban a korábbi megállapításokkal [Gierczak 1998].

Reaktáns	$\Delta_f H_{298}^{\circ}$ kJ mol ⁻¹
CH ₃ CO	-10,04 ± 0,55 ^a
CH ₃ C(O)H	-165,8 ± 1,3 ^b
H	218,0 ± 0,0 ^b
CH ₃ C(O)CH ₃	-217,1 ± 0,7 ^b
CH ₃	146,7 ± 0,3 ^b
CO	-110,5 ± 0,2 ^b

^a Saját eredmény; ^b [Ruscic 2005].

4.20 táblázat. A kötésdisszociációs energiák számításához felhasznált képződési entalpia értékek.

5. AZ EREDMÉNYEK LÉGKÖRKÉMIAI VONATKOZÁSAI

5.1 A 2,2-difluoretanol és a 2,2,2-trifluoretanol hatása a légkörre

Az etanol és fluorozott származékai nem fotolizálódnak a troposzférában. A 220 nm-nél hosszabb hullámhosszakon az etanol nem nyel el, a fluorszubsztitúció hatására pedig az abszorpciós spektrum még inkább a kék irányba tolódik el [Salahub 1971]. A 2,2-difluoretanol és a 2,2,2-trifluoretanol légköri élettartamát a hidroxilgyökökkel lejátszódó reakció sebessége határozza meg [Tokuhashi 1999], [Sellevåg 2004], [Hurley 2004]. Az OH-reakcióra vonatkoztatott élettartamot (τ_{OH}) az átlagos légköri OH-koncentráció ($[\text{OH}]_{\text{atm}}$) ismeretében a következőképp becsülhetjük:

$$\tau_{\text{OH}}(\text{CF}_2\text{HCH}_2\text{OH}) = \frac{1}{k_2 [\text{OH}]_{\text{atm}}} \quad (\text{E18})$$

A hidroxilgyök átlagos koncentrációját napközben 10^6 molekula cm^{-3} -nek vehetjük, éjjel azonban gyakorlatilag nincs OH-gyök a légkörben. A meghatározott k_2 és k_3 reakciósebességi együtthatók segítségével, így $\tau_{\text{OH}}(\text{CF}_2\text{HCH}_2\text{OH}) = 92$ nap és $\tau_{\text{OH}}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 218$ nap élettartamok adhatók meg a földfelszínen ($T = 300$ K). Ez az egyszerű számítás „teljes elkeveredést” (homogén és állandó koncentrációt) tételez fel a fluoralkoholokra és az OH-gyökre a troposzféra egészét tekintve. Sellevåg és munkatársai pontosabb számításokat végeztek, egy kémiai transzport modell segítségével szimulálták a vizsgált fluoretanolok légköri koncentrációeloszlását [Sellevåg 2004]. Modelljük alapján $\tau_{\text{OH}}(\text{CF}_2\text{HCH}_2\text{OH}) = 39,6$ nap és $\tau_{\text{OH}}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 117,4$ nap élettartamokat számítottak. Felhasználva ezeket az élettartamokat és normírozva a modellben használt és az általam mért sebességi együtthatók hányadosával $\tau_{\text{OH}}(\text{CF}_2\text{HCH}_2\text{OH}) = 71$ nap, és $\tau_{\text{OH}}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 136$ nap OH-reakcióra vonatkozó élettartamokat adok meg.

Chen és munkatársai C_2 - C_3 fluoralkoholok Henry állandóit és ezek hőmérsékletfüggését határozták meg vízben [Chen 2003]. Kísérleti eredményeikből a japán kutatók a 2,2,2-trifluoretanol kimosódásra vonatkozó légköri élettartamát (τ_{wet}) 0,94 évben állapították meg. Közleményükben felhívják a figyelmet arra, hogy a kimosódás sebessége a hidroxilgyök-reakció sebességével összemérhető, így ezt a légköri élettartam megadásakor figyelembe kell venni.

A teljes légköri élettartamot (τ) az egyes légköri fogyasztó folyamatokra vonatkozó élettartamokkal (τ_i) a következőképpen fejezhetjük ki:

$$\frac{1}{\tau} = \sum_i \frac{1}{\tau_i} \quad (\text{E19})$$

A számításhoz – irodalmi adatok hiányában – a 2,2-difluoretanol esetében is 0,94 évnek vettem τ_{wet} értékét, ami a difluor-származék jobb vízoldhatósága miatt felső becslést jelent. Végző eredményként $\tau(\text{CF}_2\text{HCH}_2\text{OH}) = 58$ nap és $\tau(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 95$ nap teljes légköri élettartamokat határoztam meg. Összehasonlítva a CFC-k (pl. $\tau(\text{CCl}_2\text{F}_2) = 100$ év [WMO 2002]) és a HFC-k (pl. $\tau(\text{CH}_2\text{FCHF}_2) = 3,5$ év [WMO 2002]) élettartamával, a vizsgált fluoralkoholok rövid légköri élettartamú vegyületnek tekinthetők.

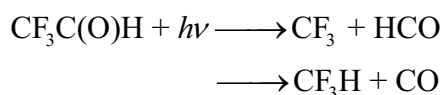
A fluoralkoholok nem károsítják az ózonréteget, de a C–F kötés erős infra-aktivitása miatt potenciális üvegházgázok. A különböző vegyületek üvegházhatást okozó képességét a GWP arányszámmal (Global Warming Potential) jellemezzük, amely megadja, hogy a vegyület 1 kg-jának pillanatszerű emissziója a referenciagáz 1 kg-jához képest mekkora időintegrált visszasugárzási teljesítménnyel rendelkezik [IPCC 2001]. Az „x” jelű vegyület GWP értéke az „r” referencia vegyülethez képest:

$$\text{GWP}(x) = \frac{\int_0^{\text{TH}} a_x [x(t)] dt}{\int_0^{\text{TH}} a_r [r(t)] dt},$$

ahol TH az időintervallum, amire a számítást végezzük, a_x a kérdéses vegyület fajlagos visszasugárzási teljesítménye ($\text{W m}^{-2} \text{kg}^{-1}$) és $[x(t)]$ a vegyület azonnali kibocsátását követő időbeli koncentrációlecsengése a légkörben. a_r és $[r(t)]$ a referenciagáz megfelelő adatai. A leggyakrabban használt referenciagáz a CO_2 . A széndioxid légköri élettartamához igazodva ($\tau(\text{CO}_2) \approx 150$ év) a GWP értékét általában 20, 100 és 500 évre szokták megadni. Légköri számítógépes modellezések és IR-spektrumok kimérése alapján Sellevåg és munkatársai [Sellevåg 2004] a $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ a $\text{CF}_2\text{HCH}_2\text{OH}$ és a $\text{CFH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, míg Rajakumar és szerzőtársai [Rajakumar 2005] a $\text{CFH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ fluoralkoholokra adtak meg GWP értékeket. A szerzők eredményei alapján a következő adatokat becsültem: $\text{GWP}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}) < 200$, 60 és 20; $\text{GWP}(\text{CF}_2\text{HCH}_2\text{OH}) < 20$, 6 és 2; rendre 20, 100 és 500 év időtartamokra vonatkozóan. Összehasonlítva a CFC-k (pl. $\text{GWP}(\text{CCl}_2\text{F}_2) = 10340$, 10720 és 5230 [WMO 2002]) és a HFC-k (pl. $\text{GWP}(\text{CH}_2\text{FCHF}_2) = 1160$, 347 és 108 [WMO 2002]) GWP értékeivel megállapíthatjuk, hogy a vizsgált fluoralkoholok hatása a globális felmelegedésre elhanyagolható.

Az emittált szennyezőanyagok teljes légköri hatásának kiértékelésekor foglalkoznunk kell az atmoszférikus degradációjukkor keletkező köztitermékekkel is. A 2,2-difluoretanol

hidroxilgyökkel lejátszódó reakciójában keletkező 2,2-difluor- α -hidroxietil-gyök a levegő oxigénjével reagálva 2,2-difluoracetaldehid ($\text{CF}_2\text{HC}(\text{O})\text{H}$) képez [Rajakumar 2005]; a 2,2,2-trifluoretanolból teljesen analóg módon 2,2,2-trifluoracetaldehid keletkezik ($\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{H}$). A fluorozott acetaldehid OH-gyök reakcióban és fotolízissel reagálnak tovább. Az OH-reakciók nyomán keletkező termékek gyors kimosódással kiürülnek a légkörből. Potenciális problémát a fotolízis-termékek jelentenek. A fluorozott acetaldehid származékok fotolízise két reakcióúton mehet végbe:



Az első reakcióban szabadgyökök keletkeznek, amelyek gyorsan elreagálnak. A második reakcióban – a molekuláris csatornán – trifluormetán (CF_3H) ill. a 2,2-difluoracetaldehid fotolízisekor difluormetán (CF_2H_2) keletkezik, amelyek nagyon kedvezőtlen tulajdonságú légszennyezők. Különösen a trifluormetánnak igen nagy a légköri élettartama és erősen üvegházhatású gáz [WMO 2002]. Szmogkamra kísérletekben azonban mind a $\text{CF}_2\text{HC}(\text{O})\text{H}$ és $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{H}$ fotolízisekor csak CF_2H - és a CF_3 -gyökből keletkező CF_2O végterméket sikerült kimutatni, így a molekuláris fotobomlás sebessége valószínűleg sokkal kisebb, a fluorozott metánszármazékok képződése nem megy végbe [Kelly 2005], [Sellevåg 2005].

Összefoglalásul elmondható, hogy a 2,2-difluoretanol és a 2,2,2-trifluoretanol az ózon katalitikus lebontásában nem vesznek részt, légköri élettartamuk viszonylag rövid. A rövid élettartamuknak köszönhetően elhanyagolható a hatásuk a globális felmelegedésre és a lebomlásuk során sem keletkezik belőlük hosszú élettartamú üvegházhatású gáz. Környezetkémiai szempontból freonhelyettesítőként javasolható a gyakorlati alkalmazásuk.

5.2 Az acetil-fluorid légköri szerepe

A széleskörűen alkalmazott freonhelyettesítő, a HFC-152a (CH_3CHF_2) légköri degradációjakor részben acetil-fluorid keletkezik [Taketani 2005]. A HFC-152a légköri élettartama – az alacsony halogénezettségi foka miatt – rövid [$\tau(\text{CH}_3\text{CHF}_2) = 1,4$ év [WMO 2002]], így légköri szerepének értékelésekor főleg a lebomlásakor keletkező termékekkel kell foglalkoznunk. Az $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{F} + \text{OH} \longrightarrow \text{termékek (4)}$ reakció sebessége kutatásaimat megelőzően nem volt ismert az irodalomban, így a $\tau_{\text{OH}}(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{F})$ értékét eddig csak nagy bizonytalansággal tudták becsülni. Az általam meghatározott $k_4 = 7,40 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ reakciósebességi együttható és az (E18) összefüggés alkalmazásával $\tau_{\text{OH}}(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{F}) = 8,57$

év hidroxilgyök-reakcióra vonatkozó élettartam adható meg. Az acetil-fluorid UV-abszorpciós spektruma ismert [Rattigan 1993], ebből egységnyi bomlási kvantumhatásfok feltételezésével $\tau_{\text{FOT}}(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{F}) = 24$ év fotolízisre vonatkozó légköri élettartamot becsültek a WMO monográfiában [WMO 1994]. Előzőek alapján az acetil-fluorid viszonylag ellenálló a troposféra homogén fázisú lebontó folyamataival szemben, légköri élettartamát jórészt fizikai folyamatok – kimosódás a csapadékkal, elnyelődés az óceánokban – határozzák meg. E heterogén folyamatok sebességéről nem áll rendelkezésre irodalmi adat, de az egyéb, acetil-halogenid származékok tulajdonságai alapján ([WMO 1994]) $\tau_{\text{WET}}(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{F}) < 3$ hónap felső becslést adok meg. Így az acetil-fluorid légkörből történő eltűnésében az OH-gyök által iniciált oxidáció így csak kevesebb, mint 3%-kal részesedik.

5.3 Az aceton szerepe a felső troposféra kémiájában

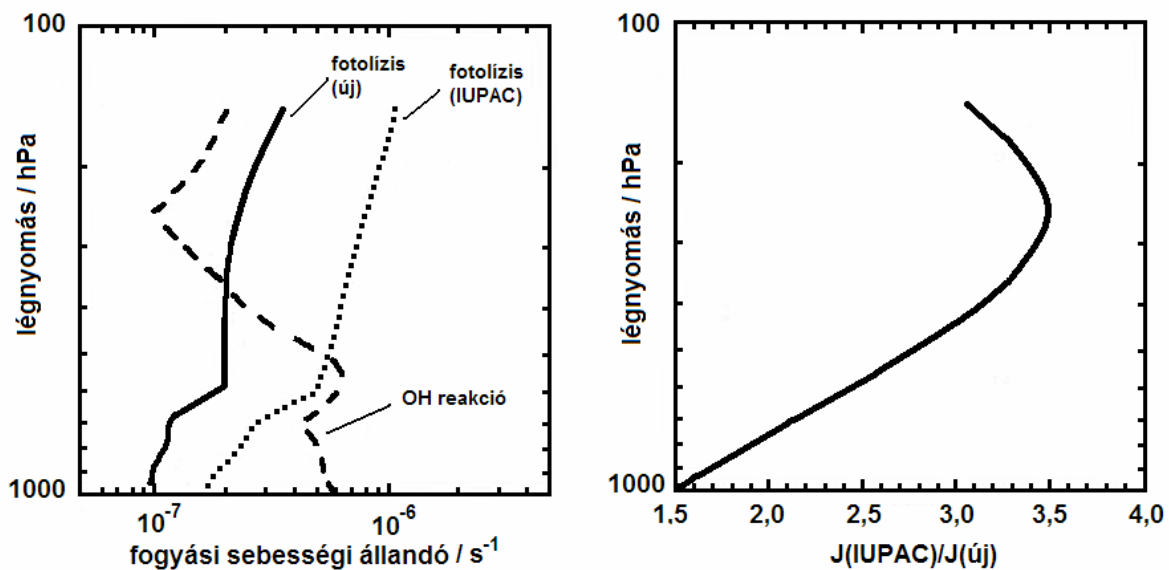
Az előzőekben tárgyalt fluorvegyületekkel szemben az aceton nem tekinthető légszennyezőnek, hiszen az aceton légköri forrásai közül mindössze 1-3% származik emberi tevékenységből [Singh 2004]. Amint azt az 5.1-5.2 fejezetekben is említettem, a szénhidrogének légköri lebomlása során közttermékként karbonilvegyületek képződnek. Az aceton fő forrása a propán és a terpének.

Nagy koncentrációja és a fotooxidációjakor keletkező reaktív szabadgyökök miatt az aceton fontos szereplője a felső troposféra kémiájának. A troposféra egészét tekintve az ózon fotolízisekor keletkező szingulett oxigénatom és vízgőz reakciója a legfontosabb hidroxilgyök-forrás, de a magasság növekedésével – azaz a vízgőz koncentrációjának csökkenésével – az aceton fotolízise jelentősen hozzájárul az OH- és HO₂ gyökök képződéséhez [Singh 1995]. Sőt, Jeagle és munkatársai szerint 100 ppm H₂O-koncentráció alatt az aceton a domináns HO_x-forrás [Jeagle 2001] (a vízgőz koncentrációja a földfelszíni rétegekben $\sim 2 \cdot 10^4$ ppm $\approx 4,5 \cdot 10^{17}$ molekula cm⁻³ és 10 km-nél a felső troposzférában ($T = 220$ K, $p = 270$ mbar) kb. 120 ppm $\approx 10^{15}$ molekula cm⁻³). Számításuk szerint ugyanis egy aceton molekula CO₂-vé történő teljes lebomlásakor, a bruttó folyamatban, általában 2–3 HO_x-gyök keletkezik.

Az ózon keletkezését a troposzférában a HO_x-gyökök koncentrációja határozza meg a HO₂ + NO \longrightarrow NO₂ + OH és az NO₂ + $h\nu$ (+O₂) \longrightarrow O₃ + NO reakciókon keresztül, így az aceton fotolízise közvetve fokozza a troposzférikus ózonképződést. Egy további fontos légköri szerepe az acetonnak, hogy fotooxidatív lebomlásakor acetilperoxil-gyök keletkezik

reaktív köztitermékként, ami NO_2 -vel részben peroxiacetil-nitráttá alakul át. A PAN inaktív formában tartalmazza az NO_2 molekulát, amely csak az alacsonyabb légrétegekbe jutva szabadul fel termikus bomlás útján. Singh és munkatársai feltételezése szerint a PAN-képződés feléért az aceton fotolízise a felelős [Singh 1995].

Méréseim megerősítették a leeds-i kutatók eredményeit [Blitz 2004], szemben egy amerikai kutatócsoport korábbi közlésével [Gierczak 1998]: igazoltam, hogy az aceton fogyási kvantumhatásfoka ($\lambda = 308 \text{ nm}$) csökken a hőmérséklet csökkenésével (a $T = 233\text{--}348 \text{ K}$ hőmérséklettartományban) [Kovács 2005a]. Az új kvantumhatásfok azt jelenti, hogy az aceton légköri fotolízisének sebessége jóval kisebb a korábban gondoltnál [Blitz 2004]. Ezt Blitz és munkatársai úgynevezett „fotokémiai boxmodell” légkörkémiiai számításokkal demonstrálták közleményükben. Modellszámításuk eredményeit az 5.1 ábrán mutatom be. Az ábrán az aceton fogyás fajlagos sebessége látható a magasság függvényében, az OH-reakcióra és a fotolízisre vonatkozóan. A fotolízisre vonatkozó fogyást kiszámították a IUPAC által ajánlott hőmérsékletfüggetlen kvantumhatásfokkal [Atkinson 2005] és az általuk újonnan meghatározott $\Phi_6(p, T)$ értékekkel is.



5.1 ábra. Az aceton légköri fogyása OH-gyökkel végbemenő reakciója és fotolízise útján (50° É.sz. , június 21.). A bal oldali ábrán, az új és a korábbi, IUPAC által ajánlott kvantumhatásfokkal számolt fajlagos fogyási sebesség szerepel a magasság függvényében. A jobb oldali ábra a régi és az új kvantumhatásfokkal számolt fotolízis fogyási sebességek (J) hányadosát mutatja. [Blitz 2004].

Az 5.1 ábra alapján nyilvánvaló, hogy a fotolízis sebessége az új kvantumhatásfokokkal számolva minden magasságértéknél szignifikánsan kisebb. Jelentősen megnő az a magasság, ahol a fotolízis válik a domináns acetont fogyasztó folyamattá az OH-reakcióval szemben. Az acetont OH-gyök által iniciált teljes oxidatív lebomlásában pedig kevesebb OH- és HO₂-gyök keletkezik, mint amikor a fotolízis a lebomlás első lépése. A jobboldali ábráról az olvasható le, hogy az új adatokkal számolva a felső troposzférában mintegy 3,5-ször kisebb a fotolízisre vonatkozó fogyási sebesség, mint a régi kvantumhatásfokokkal.

Arnold és munkatársai egy úgynevezett kétdimenziós légkörkémiailag számító gépes modellel vizsgálták, hogy az acetont hőmérsékletfüggő kvantumhatásfoka milyen hatással van a felső troposzférában összetett kémiai és fotokémiai folyamataira [Arnold 2004]. Az alkalmazott kémiai transzport modell a következő folyamatok hatását vette figyelembe: kémiai és fotokémiai reakciók, emisszió, kiülepedés és keveredés az alsóbb légrétegekkel. A reagáló komponensek (H₂O, acetont, NO, NO₂, O₃, CO, CH₄, PAN, HONO₂, HO₂NO₂ és néhány szénhidrogén) kiindulási koncentrációját helyszíni mérések adataival szerepeltették. A szimulációt közepes földrajzi szélességnél (50° É.sz.) és a trópusokon (0°), 10 km magasságban futtatták. Eredményeik szerint az acetont élettartama a felső troposzférában jelentősen megnő, 10-ről 20 napra a trópusok felett és 75-ről 250 napra a közepes földrajzi szélességnél. A kisebb fotolízis sebesség azt eredményezi, hogy az acetont hozzájárulása a HO_x képződéshez a felső troposzférában felére-negyedére esik a hőmérsékletfüggetlen kvantumhatásfokokkal számolt szimulációs eredményhez képest. Az egyenlítő felett 30%-ról 18%-ra, míg 50° szélességnél 25%-ról 8%-ra csökken az acetontból keletkező HO_x-gyökök részaránya. Emellett, szignifikáns csökkenés mutatható ki az acetontból történő PAN- és ózonképződésben is.

Az acetont kisebb légköri fotolízis sebessége a globális acetontmérlegre is döntő hatással van. A hőmérsékletfüggetlen kvantumhatásfokokkal számolva 54 Tg év⁻¹, az új értékekkel 24 Tg év⁻¹ a fotolízis jelentősége a légköri acetont fogyásban [Marandino 2005], ami ellentmondani látszik a légkörben mért ill. számítógépes modellek által megjósolt acetont koncentrációnak. Legújabbban azonban Marandino és munkatársai helyszíni mérésekkel megállapították, hogy az óceánok sokkal jelentősebb acetont nyelők, mint addig gondolták. A korábbi számítások szerint 14 Tg év⁻¹ acetont nyelődik el az óceánokban [Singh 2004] míg az új mérések alapján ez 48 Tg év⁻¹ [Marandino 2005]. Vagyis az acetont-mérlegben a fotolízis átértékelése miatti ellentmondást ez a megfigyelés feloldja.

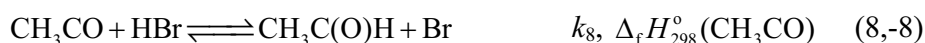
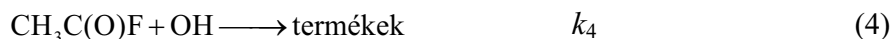
2005. áprilisában rendezték meg a Leeds-i Egyetemen a 130. Faraday Discussion konferenciát, amelynek témája a légkörkémiailag volt. A rendezvényen az amerikai és a leeds-i

kutatócsoport tagjai közt élénk vita alakult ki az acetone fotolízisének jelentőségéről. Eredményeimmel a vitához érdemben tudunk hozzájárulni [Kovács 2005a], alátámasztva az angol kutatók megállapításait.

Aloisio és Francisco fotolízis kísérleteik alapján arról számoltak be, hogy az acetone fogyási kvantumhatásfoka vízgőz hatására erősen lecsökken [Aloisio 2000]. Közleményükben felhívják a figyelmet ennek lehetséges légköri jelentőségére a nagy légköri H₂O-koncentráció okán. Elvi lehetősége volt ugyanis annak, hogy a kisebb kvantumhatásfokkal jellemezhető acetone-víz komplex légköri koncentrációja összemérhető a komplexátlan acetone koncentrációjával, így azt a légkörkémiail modellkísérletekben figyelembe kell venni. LF/GC kísérleteimmel cáfoltam Aloisio és Francisco megállapítását. Igazoltam, hogy 248 és 308 nm hullámhosszon az acetone fogyási kvantumhatásfoka vízgőz jelenlétében és nélküle, hibahatáron belül megegyezik. Az acetone légköri fotolízisében ezért a vízgőz nem játszhat szerepet.

6. ÖSSZEFOGLALÁS

Doktori munkám során gázfázisú elemi kémiai és fotokémiai reakciók kísérleti vizsgálatát végeztem el. A következő reakciókat tanulmányoztam:



A vizsgálatok célja alapvetően alapkutató természetű volt: sebességi együtthatókat (k_1 – k_5 ill. k_8) és fotolízis kvantumhatásfokot ($\Phi_6(\lambda, p, T, M)$) határoztam meg, a (7a) reakcióban a termékképződést vizsgáltam, reakció elágazási arányt határoztam meg (Γ_{7a}), valamint új kísérleti értéket adtam meg az acetilgyök képződési entalpiájára ($\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CH}_3\text{CO})$). A meghatározott paraméterek alapján molekulaszervezet és reaktivitás kapcsolatára vonatkozóan tettem megállapításokat, valószínűsítettem a reakciók molekuláris mechanizmusát. Az alapkutató szempontokon túl, a reakciók egy része számottevő légkörkémiai jelentőséggel bír, így eredményeimből gyakorlati következtetések vonhatóak le.

Az OH-gyök reakciója fluoralkoholokkal

A fluoralkoholok az utóbbi években freonhelyettesítőként kerültek előtérbe, így fontos vizsgálni légköri szerepüket. Élettartamukat a troposzférában főleg a hidroxilgyökkel végbemenő reakciójuk sebessége határozza meg [Rajakumar 2005]. Az etanol, a 2,2-difluoretanol és a 2,2,2-trifluoretanol hidroxilgyökkel lejátszódó reakcióját impulzuslézer-fotolízis – rezonancia-fluoreszcencia (LF/RF) kinetikai berendezésben tanulmányoztam. A hidroxilgyököt salétromsav 248 nm-es lézerfotolízisével állítottam elő, a gyökkoncentráció lecsengését RF-spektroszkópiával követtem nyomon a *ms* időskálán. A kísérleteket a reaktáns nagy feleslegében, úgynevezett pszeudo-elsőrendű körülmények közt végeztem. Az (1) és (3)

reakciókra meghatározott k_1 (300 K) = $(3,38 \pm 0,30) 10^{-12}$ és k_3 (300 K) = $(1,06 \pm 0,15) 10^{-13}$ $\text{cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sebességi együtthatók jól egyeznek az irodalmi adatokkal [Dillon 2004], [Tokuhashi 1999]. A (2) reakcióra megadott k_2 (300 K) = $(2,52 \pm 0,22) 10^{-13}$ $\text{cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sebességi együttható az első abszolút módszerrel mért kinetikai adat a szakirodalomban, ami jelentősen kisebb, mint a korábban relatív technikával meghatározott érték [Sellevåg 2004]. Megállapítottam, hogy az OH-sebességi együtthatók becslésére általánosan használt SAR-eljárás [Atkinson 1985] és annak fluorvegyületekre kifejlesztett, módosított változata [Tokuhashi 1999] sem ad megbízható becslést a fluoralkohol + OH reakciók sebességi együtthatójára. Eredményeim alapján megállapítottam, hogy a 2,2-difluoretanol és a 2,2,2-trifluoretanol rövid légköri élettartammal jellemezhető, hozzájárulásuk a globális felmelegedéshez elhanyagolható, így gyakorlati felhasználásuk környezetkémiai szempontból javasolható.

Az acetyl-fluorid és metil-etil-kezon reakciója OH-gyökkel

Szerves vegyületek légköri lebomlásakor köztitermékként karbonilvegyületek keletkeznek. Az acetyl-fluorid egy széleskörűen használt freonhelyettesítő, a HFC-152a (CH_3CHF_2) atmoszférikus degradációjának köztiterméke [Taketani 2005]. Az acetyl-fluorid + OH (4) reakciót gyorsáramlásos kinetikai készülékben (DF) tanulmányoztam, melyben a hidroxilgyököt H-atom és NO_2 reakciója szolgáltatta, a hidrogénatomot pedig H_2 disszociációjával állítottam elő mikrohullámú kisülésben. Az OH-gyök detektálására RF-spektroszkópiát alkalmaztam. A meghatározott k_4 (300 K) = $(7,40 \pm 0,48) 10^{-15}$ $\text{cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ reakciósebességi együttható értéke eddig nem volt ismert. k_4 segítségével $F(\text{C}(\text{O})\text{F}) = 0,054$ SAR csoportreaktivitási értéket javasoltam [Atkinson 1985], amely az első ilyen adat az irodalomban.

Az metil-etil-kezon jelentős, 20–50 ppt koncentrációban előforduló szerves anyag a troposzférában [Singh 2004], a hidroxilgyökkel lejátszódó reakciójának így légköri jelentősége van. Az metil-etil-kezon OH-gyökkel végbemenő reakcióját (5) szintén a DF/RF mérőrendszerben tanulmányoztam, H + NO_2 gyökforrás alkalmazásával. A reakció sebességi együtthatójára k_5 (297 K) = $(1,09 \pm 0,09) 10^{-12}$ $\text{cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ értéket adtam meg, ami az első, nem fotolitikus rendszerben meghatározott kinetikai adat.

Az OH-gyök reaktivitási sajátosságai hidrogénatom-lehasítási reakciókban

A vizsgált hidroxilgyök-reakciók (1-5) közös vonása, hogy H-atom lehasítással mennek végbe, miközben szabadgyök és víz keletkezik. A vizsgált reakciók sebességi

együtthatója csökken a C–H kötésdisszociációs energia növekedtével, de az elektrofil hidroxilgyökkel szembeni reaktivitást erősen befolyásolja a molekulában található szubsztituensek induktív hatása. Az etanol például ~7-szer gyorsabban reagál a hidroxilgyökkel, mint az etán, ami az elektronküldő OH-csoport és a kisebb kötésdisszociációs energiájú szekunder CH-kötés együttes hatása. Megállapítottam, hogy a vizsgált fluoralkoholokban a többszörös F-szubsztitúció hatására erősen csökken a reaktivitás, de az effektus nemlineáris, és nem azonos mértékű, mint a fluorozott etánszármazékoknál megfigyelhető hasonló hatás. A vizsgált karbonilvegyületek esetén a következő megállapításokat tettem. Az metil-etil-keton, a szekunder CH-kötés és az elektronküldő metilcsoport hatásaként, az acetonnál gyorsabban reagál OH-gyökkel, míg az acetil-fluorid az elektronszívó fluoratom hatásaként, mintegy 20-szor lassabban.

Az aceton léggöri fotokémiájának laboratóriumi vizsgálata

Az aceton a metán és a metanol után a harmadik leggyakoribb szerves anyag az atmoszférában [Singh 1995], jellemző koncentrációja a szabad troposzférában 500–1000 ppt. Léggöri fotooxidációs lebomlásakor reaktív szabadgyökök keletkeznek belőle, így az aceton a felső troposzféra kémiájának meghatározó szereplője [Singh 1995], [Jeagle 2001], [Arnold 2004]. Jelentősége ellenére meglehetősen kevés adat található az irodalomban az aceton fotobomlási kvantumhatásfokáról léggöri körülmények közt, ráadásul a kvantumhatásfok hőmérsékletfüggéséről komoly vita alakult ki a szakirodalomban. Gierczak és munkatársai közleménye alapján az aceton fogyási kvantumhatásfoka hőmérsékletfüggetlen [Gierczak 1998], míg egy angol kutatócsoport újabb eredménye szerint, különösen hosszú hullámhosszon, a kvantumhatásfok jelentősen csökken a hőmérséklet csökkenésével [Blitz 2004]. Az angol kutatók OH-gyök formájában detektálták a fotobomlás során keletkező acetylgyököt, ami szakmai körökben nagy vitát váltott ki [Kovács 2005a].

Az általam *kidolgozott LF/GC kísérleti eljárással* a troposzférára jellemző tág nyomás- és hőmérséklettartományban meghatározható az aceton fogyási kvantumhatásfoka (Φ_6). Az acetont tartalmazó mintát exciplex impulzuszézerrel sugároztam be (LF), és az acetonnak a fotolízis hatására bekövetkező koncentráció-csökkenését gázkromatográfias analízissel határoztam meg (GC). A fotolíziskor keletkező gyökök „csapdázására”, a rekombinálódásuk megakadályozására, a méréseket mindig O₂-tartalmú gázelegyenben végeztem.

Kísérleti eredményeim szerint *az aceton fogyási kvantumhatásfoka 248 nm fotolízáló hullámhosszon $\Phi_6 = 1$* , függetlenül a kioltógáz nyomásától, összhangban az irodalmi

közlésekkel [Gierczak 1998]. 308 nm-en a kvantumhatásfok jelentős nyomásfüggését tapasztaltam, pl. $\Phi_6(13 \text{ mbar}) = 0,581 \pm 0,032$ és $\Phi_6(1000 \text{ mbar}) = 0,112 \pm 0,004$, szintetikus levegőben ($T = 298 \text{ K}$). Stern-Volmer ábrázolásban a $p - \Phi_6^{-1}$ értékpárok a sokszor előforduló esettel szemben nem egyenest adnak. Eredményeim nagyon jól leírhatók viszont a leeds-i kutatók által megadott nyomásfüggéses egyenlettel, így a két vizsgálat eredményesen megerősíti egymást [Blitz 2004].

Két választott nyomáson (33 és 133 mbar) tanulmányoztam a *kvantumhatásfok hőmérsékletfüggését* a 233–348 K tartományban, szintetikus levegőben, 308 nm fotolízáló hullámhosszon. Megállapítottam, hogy az acetofogyás kvantumhatásfoka erősen csökken a hőmérséklet csökkenésével, pl. $\Phi_6(348 \text{ K}) = 0,422 \pm 0,039$ és $\Phi_6(233 \text{ K}) = 0,122 \pm 0,007$ ($p = 133 \text{ mbar}$ levegő). Ezek az eredmények Blitz és munkatársai javaslatát támasztják alá, sőt a megfelelő $\Phi_6(p, T)$ értékek kvantitatívan is igen jól egyeznek [Blitz 2004].

A kvantumhatásfok egyértelműen *függ a puffergáz anyagi minőségétől*. Megállapítottam, hogy a különböző gázokban a kvantumhatásfok a következőképp változik: $\Phi_6(\text{O}_2) < \Phi_6(\text{levegő}) < \Phi_6(\text{Xe}) < \Phi_6(\text{He})$, de a nyomásfüggés természete megegyezik a levegőben mérttel, azaz egyéb gázokban is görbület látható a Stern-Volmer ($[M] - \Phi_6^{-1}$) ábrázolásban. Az eredmények alapján, irodalmi közlés felhasználásával [Blitz 2004], [Blitz 2005], egy lehetséges mechanizmust javasoltam az aceton fotodisszociációjára ami szerint a termékképződés a gerjesztett szingulett és triplett állapotból egyaránt bekövetkezik. A mechanizmusból levezett $[M] - \Phi_6^{-1}$ függvény jól leírja a tapasztalt nyomásfüggést, a görbeillesztéssel kapott fotokémiai és fotofizikai sebességi együtthatók pedig tükrözik a kioltógáz hatását a mechanizmus egyes elemi lépéseiben.

Egy közleményében Aloisio és Francisco arról számolt be, hogy *vízgőz jelenlétében* az aceton fotobomlási kvantumhatásfoka jelentősen lecsökken, 308 nm fotolízis hullámhosszon mintegy negyedére a vízgőzt nem tartalmazó mintához képest [Aloisio 2000]. 248 és 308 nm-en elvégzett kísérleteim cáfolják ezt a megállapítást: a vízgőz jelenlétében és anélkül meghatározott kvantumhatásfokok ugyanis hibahatáron belül megegyeztek.

Légkörkémiail szempontról legfontosabb eredményem annak igazolása, hogy az aceton kvantumhatásfoka csökken a hőmérséklet csökkenésével. Hőmérsékletfüggő kvantumhatásfokkal számolva a fotolízis szerepe az aceton légköri fogyásában kb. felére csökken a korábban javasolthoz képest, ami a globális acetonmérleg teljes átértékelését teszi szükségessé [Marandino 2005]. A légköri modellszámítások eredményei azt mutatják, hogy az aceton élettartama mintegy háromszor nagyobb a korábbi, hőmérsékletfüggetlen

kvantumhatásfokkal számolt értékhez képest a felső troposzférában és az aceton hozzájárulása a HO_x képződéshez felére-negyedére csökken [Arnold 2004].

Az acetilgyök reakciója O₂ molekulával

Saját eredményeim, valamint irodalmi közlések azt mutatják [Michael 1985], [Tyndall 1995], [Blitz 2002], hogy a CH₃CO + O₂ reakció nem egyszerű kombinálódási reakció, hanem kémiai aktivációs rendszerként viselkedik, amelyben OH-gyök is keletkezik. Ezt a körülményt felhasználták az acetilgyök nagy érzékenyséű OH LIF detektálására [Blitz 2002] és az aceton fotobomlásának tanulmányozására [Blitz 2004]. Az aceton kvantumhatásfokának meghatározására használt módszer azonban azt feltételezi, hogy az OH-gyök képződésében nem játszik szerepet a fotolíziskor keletkező rezgésileg gerjesztett acetilgyök, illetve az elektrongerjesztett acetonmolekula reakciója O₂-vel. Vizsgálataim célja így annak eldöntése volt, hogy termikus rendszerben keletkezik-e OH-gyök a (7a) reakcióban. Gyorsáramlásos készülékben, a hidroxilgyök LIF detektálásával (DF/LIF) egyértelműen megállapítottam, hogy az acetilgyök + O₂ reakcióban részben hidroxilgyök keletkezik és a (7a) reakció elágazási arányára $p \leq 3,6$ mbar nyomáson $\Gamma_{7a} > 0,32$ alsó becslést adtam meg. Kvantitatív adat a (7a) reakció elágazási arányára ezideig nem szerepelt az irodalomban.

$\Delta_f H_{298}^\circ$ (CH₃CO) meghatározása

Az acetilgyök képződési entalpiáját, amely kutatásaim megkezdésekor nem volt kellő pontossággal ismert [Simões 1996], reakciókinetikai módszerrel határoztam meg. Ebből a célból elvégeztem a CH₃CO + HBr (8) reakció kinetikai vizsgálatát impulzuszéner-fotolízissel, tranziens abszorpciós detektálást (LF/TA) alkalmazva. Az acetilgyököt az aceton 248 nm-es fotolízisével állítottam elő, és időbeli lecsengését UV-abszorpciójával követtem nyomon 220 nm-en. A reakció sebességi együtthatójára k_8 (298 K) = $(3,59 \pm 0,23) \cdot 10^{-12}$ cm³ molekula⁻¹ s⁻¹ értéket állapítottam meg, amely hibahatáron belül megegyezik az egyetlen korábbi irodalmi adattal [Niiranen 1992]. A visszairányú, Br + CH₃CHO (-8), reakció sebességi együtthatóját (k_{-8}) az irodalomból vettem át [Atkinson 1999], és az úgynevezett III. főtétel analízissel $\Delta_f H_{298}^\circ$ (CH₃CO) = $-10,04 \pm 0,55$ kJ mol⁻¹ standard moláris képződési entalpiát származtattam az acetilgyökre vonatkozóan. Ez az érték jól egyezik az IUPAC ajánlásával [Ruscic 2005]. Az acetilgyök képződési entalpiájának segítségével $\lambda_{\text{hat}} = 338$ nm-ben adtam meg azt a legnagyobb hullámhosszat, amelynél az aceton fotobomlása ((6a) reakció) még éppen végbemehet, összhangban a korábbi számításokkal [Gierczak1998].

IRODALOMJEGYZÉK

- [**Aloisio 2000**] Aloisio, S.; Francisco, J. S., The photochemistry of acetone in the presence of water, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, *329*, 179.
- [**Arnold 2004**] Arnold, S. R.; Chipperfield, M. P.; Blitz, M. A.; Heard, D. E.; Pilling, M. J., Photodissociation of acetone: Atmospheric implications of temperature-dependent quantum yields, *Gheophys. Res. Lett.*, **2004**, *31*, L07110.
- [**Atkinson 1985**] Atkinson, R., Kinetics and mechanism of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions, *Chem. Rev.*, **1985**, *85*, 69.
- [**Atkinson 1997**] Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Hampson, R. F., Jr.; Kerr, J. A.; Troe, J. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1997**, *26*, 521.
- [**Atkinson 1999**] Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Hampson, Jr., R. F.; Kerr, J. A.; Rossi, M. J.; Troe, J., Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry, organic species: Supplement VII, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1999**, *28*, 191.
- [**Atkinson 2005**] Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Crowley, J. N.; Hampson, R. F.; Hynes, R. G.; Jenkin, M. E.; Rossi, M. J.; Troe, J., Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II – reactions of organic species, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, **2005**, *5*, 6295.
- [**Berkowitz 1994**] Berkowitz, J.; Ellison, G. B.; Gutman, D., Three methods to measure RH bond energies, *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 2744.
- [**Blitz 2002**] Blitz, M. A.; Heard, D. E.; Pilling, M. J., OH formation from $\text{CH}_3\text{CO} + \text{O}_2$: a convenient experimental marker for the acetyl radical, *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, *365*, 374.
- [**Blitz 2004**] Blitz, M. A.; Heard, D. E.; Pilling, M. J.; Arnold, S. R.; Chipperfield, M. P., Pressure and temperature-dependent quantum yields for the photodissociation of acetone between 279 and 327.5 nm, *Gheophys. Res. Lett.*, **2004**, *31*, L06111.
- [**Blitz 2005**] Blitz, M. A., személyes közlés, **2005**.
- [**Bongartz 1991**] Bongartz, A.; Kames, J.; Welter, F.; Schurath, U., Near-UV absorption cross sections and trans/cis equilibrium of nitrous acid, *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 1076.
- [**Burkholder 1993**] Burkholder, J. B.; Talukdar, R.; Ravishankara, A. R.; Solomon, S., Temperature dependence of the HNO_3 UV absorption cross sections, *J. Geophys. Res.*, **1993**, *98*, 22937.
- [**Burrows 1998**] Burrows, J. P.; Dehn, A.; Deters, B.; Himmelmann, S.; Richter, A.; Voigt, S.; Orphal, J., Atmospheric remote-sensing reference data from GOME: Part1. Temperature-dependent absorption cross-sections of NO_2 in the 231–794 nm range, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **1998**, *60*, 1025.
- [**Canneaux 2004**] Canneaux, S.; Sokolowski-Gomez, N.; Henon, E.; Bohr, F.; Dóbé, S., Theoretical study of the reaction $\text{OH} + \text{acetone}$: a possible kinetic effect of the presence of water?, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2004**, *6*, 5172.
- [**Chen 2003**] Chen, L.; Takenaka, N.; Bandow, H.; Maeda, Y., Henry's law constants for C_2 – C_3 fluorinated alcohols and their wet deposition in the atmosphere, *Atmos. Environ.*, **2003**, *37*, 4817.
- [**Davis 2005**] Davis, M. E.; Drake, W.; Vimal, D.; Stevens, P. S., Experimental and theoretical studies of the kinetics of the reactions of OH and OD with acetone and acetone-d6 at low pressure, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2005**, *176*, 162.

- [Devolder 2006] Devolder, P.; Dusanter, S.; Lemonie, B.; Fittschen, C., About the product of the OH radical in the reaction of acetyl with O₂ below atmospheric pressure, *Chem. Phys. Lett.*, **2006**, *417*, 154.
- [Diau 2001] Diau, E. W. G.; Kötting, C.; Zewail, A. H., Femtochemistry of Norrish type-I reactions: I. Experimental and theoretical studies of acetone and related ketones on the S-1 surface, *Chem. Phys. Chem.*, **2001**, *2*, 273.
- [Dillon 2004] Dillon, T. J.; Hölscher, D.; Sivakumaran, V.; Horowitz, A.; Crowley, J. N., Kinetics of the reactions of HO with methanol (210–351 K) and with ethanol (216–368 K), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**, *7*, 349.
- [Dóbbé 1989] Dóbbé, S.; Khachatryan, A.; Bérces, T., Kinetics of reactions of hydroxyl radicals with a series of aliphatic aldehydes, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1989**, *93*, 847.
- [Emrich 2000] Emrich, M.; Warneck, P., Photodissociation of acetone in air: dependence on pressure and wavelength. Behavior of the excited singlet state, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, 9436.
- [Farkas 2005] Farkas, E., Az aceton és az acetonylgyök néhány légkörkémiailag fontos elemi reakciójának kinetikai vizsgálata, doktori értekezés, **2005**.
- [Febo 1995] Febo, A.; Perrino, C.; Gherardi, M.; Sparapani, R., Evaluation of a high-purity and high-stability continuous generation system for nitrous acid, *Environ. Sci Technol.*, **1995**, *29*, 2390.
- [Fogleman 2004] Fogleman, E. A.; Koizumi, H.; Kercher, J. P.; Sztáray, B.; Baer, T., Heats of formation of the acetyl radical and ion obtained by threshold photoelectron photoion coincidence, *J. Phys. Chem. A*, **2004**, *108*, 5288.
- [Förgeteg 1998] Förgeteg, S., publikálatlan eredmények, **1998**.
- [Gierczak 1997] Gierczak, T.; Burkholder, J. B.; Talukdar, K. T.; Mellouki A.; Barone S. B.; Ravishankara, A. R., Atmospheric fate of methyl vinyl ketone and methacrolein, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1997**, *110*, 1.
- [Gierczak 1998] Gierczak, T.; Burkholder, J. B.; Bauerle, S.; Ravishankara, A. R., Photochemistry of acetone under tropospheric conditions, *Chem. Phys.*, **1998**, *231*, 229.
- [Huebert 1968] Huebert, B. J.; Martin, R. M., Gas-phase far-ultraviolet absorption spectrum of hydrogen bromide and hydrogen iodide, *J. Phys. Chem.*, **1968**, *72*, 3046.
- [Hurley 2004] Hurley, M. D.; Wallington, T. J.; Andersen, M. P. S.; Ellis, D. A.; Martin, J. W.; Mabury S. A., Atmospheric chemistry of fluorinated alcohols: Reaction with Cl atoms and OH radicals and atmospheric lifetimes, *J. Phys. Chem. A*, **2004**, *108*, 1973.
- [Imrik 2004] Imrik, K.; Farkas, E.; Vasvári, G.; Szilágyi, I.; Sarzynski, D.; Dóbbé, S.; Bérces, T.; Márta, F., Laser spectrometry and kinetics of selected elementary reactions of the acetyl radical, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2004**, *6*, 3958.
- [IPCC 2001] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), Climate Change 2001: The scientific basis, **2001**.
- [IUPAC 2004] Atkinson, R.; Baulch D. L.; Cox, R. A.; Crowley, J. N.; Hampson, R. F.; Kerr, J. A.; Rossi, M. J.; Troe, J., Summary of evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry, Web Version, **2004**.
- [Jaegle 2001] Jaegle, L.; Jacob, D. J.; Brune, W. H.; Wennberg, P. O., Chemistry of HO_x radicals in the upper troposphere, *Atmos. Environ.*, **2001**, *35*, 469.
- [Janoschek 2002] Janoschek, R.; Rossi, M. J., Thermochemical properties of free radicals from G3MP2B3 calculations, *Int. J. Chem. Kinet.*, **2002**, *34*, 550.

- [Jimenez 2003] Jimenez, E.; Gilles, M. K.; Ravishankara A. R., Kinetics of the reactions of the hydroxyl radical with CH₃OH and C₂H₅OH between 235 and 360 K, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2003**, *157*, 237.
- [JPL 2003] Sander, S.P.; Friedl, R. R.; Golden, D. M.; Kurylo, M. J.; Huie, R. E.; Orkin, V. L.; Moortgat, G. K.; Ravishankara, A. R.; Kolb, C. E.; Molina, M. J.; Finlayson-Pitts, B. J., *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies. Evaluation Number 14*, JPL Publication 02-25, **2003**.
- [Kelly 2005] Kelly, T.; Bossoutrot, V.; Magneron, I.; Wirtz, K.; Treacy, J.; Mellouki, A.; Sidebottom, H.; Le Bras, G., A kinetic and mechanistic study of the reactions of OH radicals and Cl atoms with 3,3,3-trifluoropropanol under atmospheric conditions, *J. Phys. Chem A*, **2005**, *109*, 347.
- [Kenner 1986] Kenner, R. D.; Rohrer, F.; Stuhl, F., OH(A) production of 193-nm photolysis of HONO, *J. Phys. Chem.*, **1986**, *90*, 2635.
- [Kovács 2005a] Kovács, Gg.; Dóbbé, S.; Farkas, E., külföldi társszerzők, General discussion, *Faraday Discuss.*, **2005**, *130*, 125.
- [Kovács 2005b] Kovács, Gg.; Bencsura, Á.; Dóbbé, S.; Bérces, T.; Márta, F., Rate constant for the reaction CH₃CO + HBr and the enthalpy of formation of the CH₃CO radical, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **2005**, *86*, 355.
- [Kovács 2006] Kovács, Gg.; Szász-Vadász, T.; Papadimitriou, V. C.; Dóbbé, S.; Bérces, T.; Márta, F., Absolute rate constants for the reaction of OH with CH₃CH₂OH, CF₂HCH₂OH and CF₃CH₂OH *React. Kinet. Catal. Lett.*, **2006**, *87*, 129.
- [Kwok 1995] Kwok, E. S. C.; Atkinson, R., Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for gas-phase organic compounds using a structure-reactivity relationship: An update, *Atmos. Environ.*, **1995**, *29*, 1685.
- [Le Calvé 1998] Le Calve, S.; Hitier, D.; Le Bras, G.; Mellouki, A., Kinetic studies of OH reactions with a series of ketones, *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, 4579.
- [Lewis 2005] Lewis, A. C.; Hopkins, J. R.; Carpenter, L. J.; Stanton, J.; Read, K. A.; Pilling, M. J., Sources and sinks of acetone, methanol, and acetaldehyde in North Atlantic marine air, *Atm. Chem. Phys.*, **2005**, *5*, 1963.
- [Macpherson 1985] Macpherson, M. T.; Pilling, M. J.; Smith, M. J. C., Determination of the absorption cross-section for CH₃ at 216.36 nm and the absolute rate-constant for methyl radical recombination over the temperature range 296-577 K, *J. Phys. Chem.*, **1985**, *89*, 2268.
- [Marandino 2005] Marandino C. A.; De Bruyn, W. J.; Miller, S. D.; Prather, M. J.; Saltzman, E. S., Oceanic uptake and the global atmospheric acetone budget, *Geophys. Res. Lett.*, **2005**, *32*, 23285.
- [Maricq 1996] Maricq, M. M.; Szente, J. J., The UV spectrum of acetyl and the kinetics of the chain reaction between acetaldehyde and chlorine, *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, *253*, 333.
- [Merienne 1995] Merienne, M. F.; Jenouvrier, A.; Coquart, B., The NO₂ absorption spectrum. I: Absorption cross-sections at ambient temperature in the 300 - 500 nm region, *J. Atmos. Chem.*, **1995**, *20*, 281.
- [Michael 1985] Michael, J. V.; Keil, D. G.; Klemm, R. B., Rate constants for the reaction of hydroxyl radicals with acetaldehyde from 244–528 K, *J. Chem. Phys.*, **1985**, *83*, 1630.
- [Mount 1995] Mount, G. H.; Harder, J. W., The Measurement of tropospheric trace gases at Fritz Peak Observatory, Colorado, by long-path absorption: OH and ancillary gases, *J. Atmos. Sci.*, **1995**, *52*, 3342.
- [Nelson 1990] Nelson, L.; Shanahan, I.; Sidebottom, H. W.; Treacy, J.; Nielsen, O. J., Kinetics and mechanism for the oxidation of 1,1,1-trichloroethane, *Int. J. Chem. Kinet.*, **1990**, *22*, 577.
- [Niiranen 1992] Niiranen, J. T.; Gutman, D.; Krasnoperov, L. N., Kinetics and thermochemistry of the CH₃CO + HBr → CH₃CHO + Br reaction, *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*, 5881.

- [Noyes 1956] Noyes, W. A.; Porter, G. B.; Jolley, J. E., The primary photochemical process in simple ketones, *Chem. Rev.*, **1956**, 49.
- [Parthiban 2001] Parthiban, S.; Martin, J. M. L., Assessment of W1 and W2 theories for the computation of electron affinities, ionization potentials, heats of formation, and proton affinities, *J. Chem. Phys.*, **2001**, 114, 6014.
- [Papadimitriou 2003] Papadimitriou, V. C.; Prosmittis, A. V.; Lazarou, Y. G.; Papagiannakopoulos, P., Absolute Reaction Rates of Chlorine Atoms with CF₃CH₂OH, CHF₂CH₂OH, and CH₂FCH₂OH, *J. Phys. Chem. A*, **2003**, 107, 3733.
- [Papadimitriou 2005] Papadimitriou, V. C., nem publikált eredmények, **2005**.
- [Rajakumar 2005] Rajakumar, B.; Burkholder, J. B.; Portmann, R. W.; Ravishankara, A. R., Rate coefficients for the OH + CFH₂CH₂OH reaction between 238 and 355 K, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**, 7, 2498.
- [Rattigan 1993] Rattigan, O. V.; Wild, O.; Jones, R. L.; Cox, R. A., Temperature-dependent absorption cross-sections of CF₃COCl, CF₃COF, CH₃COF, CCl₃CHO and CF₃COOH, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1993**, 73, 1.
- [Ravishankara 2005] Ravishankara, A. R., Chemistry-climate coupling: the importance of chemistry in climate issues, *Faraday Discuss.*, **2005**, 130, 9.
- [Roehl 1996] Roehl, C. M.; Bauer, D.; Moortgat, G. K., Absorption spectrum and kinetics of the acetylperoxy radical, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 4038.
- [Romero 2005] Romero, M. T. B.; Blitz, M. A.; Heard, D. E.; Pilling, M. J.; Price, B.; Seakins, P. W.; Wang, L., Photolysis of methylethyl, diethyl and methylvinyl ketones and their role in the atmospheric HO_x budget, *Faraday Discuss.*, **2005**, 130, 73.
- [Ruscic 2005] Ruscic, B.; Boggs, J. E.; Burcat, A.; Császár, A. G.; Demaison, J.; Janoschek, R.; Martin, J. M. L.; Morton, M. L.; Rossi, M. J.; Stanton, J. F.; Szalay, P. G.; Westmoreland, P. R.; Zabel, F.; Bérces, T., IUPAC Critical evaluation of thermochemical properties of selected radicals. Part I, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **2005**, 34, 573.
- [Salahub 1971] Salahub, D. R.; Sandorfy, C., The far-ultraviolet spectra of some simple alcohols and fluoroalcohols, *Chem. Phys. Lett.*, **1971**, 8, 71.
- [Schneider 1987] Schneider, W.; Moortgat, G. K.; Burrows, J. P.; Tyndall, G. S., Absorption cross-sections of NO₂ in the UV and visible region (200 - 700 nm) at 298 K, *J. Photochem. Photobiol.*, **1987**, 40, 195.
- [Schmoltner 1993] Schmoltner, A. M.; Talukdar, R. K.; Waren, R. F.; Mellouki, A.; Goldfarb, R.; Gierczak, T.; McKeen, S. A.; Ravishankara, A. R., Rate coefficients for reactions of several hydrofluorocarbons with OH and O(¹D) and their atmospheric lifetimes, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 8976.
- [Seinfeld 1997] Seinfeld, J. H.; Pandis, S. N., *Atmospheric Chemistry and Physics : From Air Pollution to Climate Change*, **1997**.
- [Sellevåg 2004] Sellevåg, S. R.; Nilesen, C. J.; Sovde, O. A.; Myhre, G.; Sundet, J. K.; Stordal F.; Isaksen, I. S. A., Atmospheric gas-phase degradation and global warming potentials of 2-fluoroethanol, 2,2-difluoroethanol, and 2,2,2-trifluoroethanol, *Atm. Environ.*, **2004**, 38, 6725.
- [Sellevåg 2005] Sellevåg, S. R.; Stenstrom, Y.; Helgaker, T.; Nilesen, C. J., Atmospheric chemistry of CHF₂CHO: Study of the IR and UV–VIS absorption cross sections, photolysis, and OH-, Cl-, and NO₃-initiated oxidation, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, 109, 3652.

- [Selwyn 1977] Selwyn, G.; Podolske, J.; Johnston, H. S., Nitrous oxide ultraviolet absorption spectrum at stratospheric temperatures, *Geophys. Res. Lett.*, **1977**, *4*, 427.
- [Simões 1996] Simões, J. A. M.; Greenberg, A.; Liebman, J. F., Energetics of organic free radicals, *Blackie Academic and Professional, London*, **1996**.
- [Singh 1995] Singh, H. B.; Kanakidou, M.; Crutzen, P. J.; Jacob, D. J., High-concentrations and photochemical fate of oxygenated hydrocarbons in the global troposphere, *Nature*, **1995**, *378*, 50.
- [Singh 2004] Singh, H. B.; Salas, L. J.; Chatfield, R. B.; Czech, E.; Fried, A.; Heikes, B.; Walega, J.; Evans, M. J.; Field, B. D.; Jacob, D. J.; Blake, D.; Heikes, B.; Talbot, R.; Sachse, G.; Crawford, J. H.; Avery, M. A.; Sandholm, S.; Fuelberg, H., Analysis of the atmospheric distribution, sources, and sinks of oxygenated volatile organic chemicals based on measurements over the Pacific during TRACE-P, *J. Geophys. Res.*, **2004**, *109*, D15S07.
- [Sisk 1993] Sisk, W. N.; Miller, C. E.; Johnston, H. S., Internal energy distribution from nitrogen dioxide fluorescence. 3. Photolysis of jet-cooled N₂O₄, *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 9916.
- [Stuhl 1972] Stuhl, F.; Niki, H., Pulsed vacuum-uv photochemical reactions of OH with H₂, D₂, and CO using a resonance-fluorescent detection method, *J. Chem. Phys.*, **1972**, *57*, 3671.
- [Szilágyi 2004] Szilágyi, I.; Dóbbé, S.; Bérces, T.; Márta, F.; Viskolcz, B., Direct kinetic study of reactions of hydroxyl radicals with alkyl formates, *Z. Phys. Chem.*, **2004**, *218*, 479.
- [Szilágyi 2005] Szilágyi, I.; Nádasdi, R., publikálatlan eredmények.
- [Taketani 2005] Taketani, F.; Nakayama, T.; Takahashi, T.; Matsumi, Y.; Hurley, M. D.; Wallington, T. J.; Toft, A.; Andersen, M. P. S., Atmospheric chemistry of CH₃CHF₂ (HFC-152a): Kinetics, mechanisms, and products of Cl atom- and OH radical-initiated oxidation in the presence and absence of NO_x, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*, 9061.
- [Tokuhashi 1999] Tokuhashi K.; Nagai H.; Takahashi, A.; Kaise, M.; Kondo, S.; Sekiya, A.; Takahashi, M.; Gotoh, Y.; Suga, A., Measurement of the OH reaction rate constants for CF₃CH₂OH, CF₃CF₂CH₂OH, and CF₃CH(OH)CF₃, *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103*, 2664.
- [Troé 2000] Troé, J., Are primary quantum yields of NO₂ photolysis at $\lambda \leq 398$ nm smaller than unity? *Zeit. Phy. Chem.*, **2000**, *214*, 573.
- [Tully 1986] Tully, F. P.; Goldsmith, J. E. M.; Droege, A. T., Hydrogen-atom abstraction from alkanes by OH. 4. Isobutane, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 5932.
- [Turnipseed 1992] Turnipseed, A. A.; Vaghjiani, G. L.; Thompson, J. E.; Ravishankara, A. R., Photodissociation of HNO₃ at 193, 222, and 248 nm – products and quantum yields, *J. Chem. Phys.*, **1992**, *96*, 5887.
- [Tyndall 1995] Tyndall, G. S.; Staffelbach, T. A.; Orlando, T. J.; Calvert, J. G., Rate coefficients for the reactions of OH radicals with methylglyoxal and acetaldehyde, *Int. J. Chem. Kinet.*, **1995**, *27*, 1009.
- [Tyndall 1997] Tyndall, G. S.; Orlando, J. J.; Wallington, T. J.; Hurley, M. D., Pressure dependence of the rate coefficients and product yields for the reaction of CH₃CO radicals with O₂, *Int. J. Chem. Kinet.*, **1997**, *29*, 655.
- [Vasvári 2001] Vasvári, G.; Szilágyi, I.; Bencsura, Á.; Dóbbé, S.; Bérces, T.; Henon E.; Canneaux, S.; Bohr, F., Reaction and complex formation between OH radical and acetone, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, *3*, 551.
- [Viskolcz 2000] Viskolcz, B.; Bérces, T., Enthalpy of formation of selected carbonyl radicals from theory and comparison with experiment, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 5430.

- [Voigt 2002]** Voigt, S.; Orphal, J.; Burrows, J. P., The temperature and pressure dependence of the absorption cross-sections of NO₂ in the 250-800 nm region measured by Fourier-transform spectroscopy, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2002**, *149*, 1.
- [Wallington 1987]** Wallington, T. J.; Kurylo, M. J., Flash photolysis resonance fluorescence investigation of the gas-phase reactions of OH radicals with series of aliphatic ketones over the temperature range 240–440 K, *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, 5050.
- [Wallington 1988]** Wallington, T. J.; Dagaut, P.; Kurylo, M. J., Correlation between gas-phase and solution-phase reactivities of hydroxyl radicals toward saturated organic compounds, *J. Phys. Chem.*, **1988**, *92*, 5024.
- [WMO 1994]** World Meteorological Organization, Scientific Assessment of Ozone Depletion, Report No. 37, **1994**.
- [WMO 2002]** World Meteorological Organization, Scientific Assessment of Ozone Depletion, Report No. 47, **2002**.
- [Wollenhaupt 2000]** Wollenhaupt, M.; Carl, S. A.; Horowitz, A.; Crowley, J. N., Rate coefficients for reaction of OH with acetone between 202 and 395 K, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, 2695.

FÜGGELÉK

[CH ₃ C(O)F] 10 ¹⁵ cm ⁻³	<i>k</i> ₄ ' s ⁻¹	<i>k</i> _w s ⁻¹	<i>T</i> K	<i>p</i> mbar	<i>v</i> _{lin} cm s ⁻¹	[H ₂] 10 ¹² cm ⁻³	[NO ₂] 10 ¹² cm ⁻³
1,19	18,1	18,2	300	2,28	437	9,51	6,68
2,51	24,7	5,5	300	2,33	429	6,62	5,61
1,00	16,5	6,7	301	2,32	417	6,26	4,69
1,20	17,9	8,6	302	2,39	407	6,50	4,16
0,63	13,2	9,9	299	2,36	416	8,01	3,22
0,42	10,2	11,4	300	2,37	413	8,07	3,24
1,59	22,0	7,9	299	2,35	423	5,68	2,69
1,46	19,6	7,1	298	2,35	418	5,75	2,73
1,55	20,3	9,0	300	2,36	422	4,54	2,05
1,39	19,3	11,9	300	2,36	420	4,56	2,06
1,74	22,3	9,1	300	2,36	420	4,55	2,05
2,65	29,5	14,7	301	2,37	427	5,11	1,81
2,40	23,9	15,6	301	2,37	423	5,15	1,82
1,99	23,8	7,8	301	2,40	413	4,25	1,64
1,80	19,6	12,6	301	2,35	420	4,19	1,61
1,97	21,6	7,2	302	2,41	436	3,59	1,34
1,42	16,3	6,8	302	2,49	361	10,66	3,11
0,83	14,7	11,9	303	2,44	391	6,68	2,32
0,27	9,0	17,2	299	2,39	415	6,08	1,98
0,93	15,2	10,9	302	2,45	395	5,81	2,28
2,17	25,9	9,4	301	2,37	421	4,67	1,72

F.1 táblázat. Az acetil-fluorid + OH (4) reakció sebességi együtthatójának meghatározására végzett gyorsáramlásos kísérletek összefoglaló táblázata.

[MEK] 10 ¹³ cm ⁻³	k ₅ ' s ⁻¹	k _w s ⁻¹	t K	p mbar	v _{lin} cm s ⁻¹	[H ₂] 10 ¹² cm ⁻³	[NO ₂] 10 ¹² cm ⁻³
2,11	67,5	40,0	299	3,18	1040	1,96	1,38
7,06	132,3	28,9	299	3,19	1043	2,05	1,11
9,81	176,3	18,3	299	3,19	1040	2,06	1,06
6,49	139,1	34,7	299	3,13	1065	0,95	1,55
7,61	150,4	21,8	299	3,15	1055	0,95	0,98
2,83	78,6	40,5	297	3,13	1059	0,81	1,40
1,96	76,9	35,1	297	3,14	1051	0,81	1,41
4,78	92,3	40,5	295	3,11	1055	0,81	4,03
6,46	139,1	41,9	295	3,13	1046	0,90	4,07
13,85	182,7	33,6	294	3,13	1043	0,81	4,08
11,02	164,2	54,6	295	3,22	1099	1,14	3,75
10,99	175,6	59,4	295	3,22	1103	5,18	1,73
12,72	195,8	45,7	295	3,25	1082	2,63	3,61
13,65	170,0	62,0	296	3,21	1040	3,73	6,95
6,85	129,0	46,9	296	3,17	1127	3,66	1,75
5,06	111,8	47,2	296	3,14	1126	2,10	0,94
1,98	49,2	41,3	296	3,17	1126	1,59	5,40
1,67	48,3	45,8	296	3,15	1123	1,51	3,14

F.2 táblázat. Az metil-etil-keton + OH (5) reakció sebességi együtthatójának meghatározására végzett gyorsáramlásos kísérletek összefoglaló táblázata.

p mbar	Kísérl. száma	n E J	Konverzió %	Φ ₆
33	6	72 – 254	8,5 – 26,5	0,575 ± 0,009
67	7	120 – 406	10,8 – 32,1	0,467 ± 0,020
133	7	159 – 677	10,9 – 31,0	0,404 ± 0,024
267	7	138 – 469	10,2 – 29,4	0,330 ± 0,015
400	6	235 – 618	13,4 – 30,7	0,278 ± 0,005
533	7	203 – 541	10,8 – 23,8	0,215 ± 0,022
667	6	322 – 782	11,0 – 26,5	0,202 ± 0,008
800	7	300 – 799	10,3 – 25,3	0,173 ± 0,014
1000	6	356 – 1053	10,3 – 27,7	0,160 ± 0,013

F.3 táblázat. Az acetone fogyasztási kvantumhatásfokának nyomásfüggése 308 nm-en, szobahőmérsékleten, hélium puffergázban.

<i>p</i> mbar	Kísérl. száma	<i>n E</i> J	Konverzió %	Φ_6
13	7	58 – 293	8,1 – 30,8	0,589 ± 0,009
67	6	106 – 354	8,0 – 26,3	0,430 ± 0,004
133	6	110 – 476	6,0 – 25,3	0,310 ± 0,005
267	6	213 – 571	8,2 – 23,6	0,243 ± 0,013
400	7	234 – 703	9,4 – 23,2	0,181 ± 0,010
533	6	252 – 911	7,9 – 24,9	0,148 ± 0,007
667	6	378 – 1131	9,0 – 25,0	0,121 ± 0,003
800	6	340 – 1182	6,7 – 21,9	0,107 ± 0,004
1000	7	364 – 1462	7,4 – 25,3	0,099 ± 0,005

F.4 táblázat. Az aceton fogyási kvantumhatásfokának nyomásfüggése 308 nm-en, szobahőmérsékleten, oxigén puffergázban.

<i>p</i> mbar	Kísérl. száma	<i>n E</i> J	Konverzió %	Φ_6
67	6	78 – 312	7,6 – 26,3	0,458 ± 0,009
133	7	152 – 378	13,3 – 28,0	0,398 ± 0,022
267	7	162 – 489	10,8 – 27,0	0,290 ± 0,008
400	7	189 – 562	12,3 – 25,6	0,226 ± 0,009
533	7	230 – 705	7,9 – 25,7	0,207 ± 0,009
667	7	385 – 982	13,4 – 29,9	0,173 ± 0,005
800	7	274 – 829	8,4 – 24,4	0,163 ± 0,007
1000	6	357 – 1015	9,9 – 25,1	0,143 ± 0,006

F.5 táblázat. Az aceton fogyási kvantumhatásfokának nyomásfüggése 308 nm-en, szobahőmérsékleten, xenon puffergázban.

TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEK JEGYZÉKE

A PhD-értekezés témájához közvetlenül kapcsolódó közlemények:

Kovács, Gg., **Kinetics and Photochemical Study on the Atmospheric Fate of Fluoro Alcohols and Acetone**, *Periodica Polytechnica, Ser. Chem. Eng.*, **2005**, 49, 59.

Imrik, K.; Kovács, Gg; Fejes, I.; Szilágyi, I.; Kovács, G.; Dóbé, S.; Bérces, T.; Márta, F.; **Kinetic studies of Br atom reactions. Determination of enthalpies of formation for free radicals of combustion importance**, *Proceedings of the European Combustion Meeting*, **2005**, 58.

Kovács, Gg.; Dóbé, S.; Farkas, E.; külföldi társszerzők, **General discussion**, *Faraday Discuss.*, **2005**, 130, 125.

Kovács, Gg.; Bencsura, Á.; Dóbé, S.; Bérces, T.; Márta, F., **Rate constant for the reaction $\text{CH}_3\text{CO} + \text{HBr}$ and the enthalpy of formation of the CH_3CO radical**, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **2005**, 86, 355.

Kovács, Gg.; Szász-Vadász, T.; Papadimitriou, V. C.; Dóbé, S.; Bérces, T.; Márta, F., **Absolute rate constants for the reaction of OH with $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CF}_2\text{HCH}_2\text{OH}$ and $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$** , *React. Kinet. Catal. Lett.*, **2006**, 87, 129.

A PhD-értekezés témájához közvetlenül kapcsolódó előadások és poszterek:

Kovács Gergely, **2,2-difluor-etanol hidroxilgyökkel végbemenő reakciójának kinetikai vizsgálata**, *Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottság ülése*, Gyöngyöstarján, 2002. október 30-31, (előadás).

Kovács Gergely, **Az OH-gyök fluor-alkoholokkal végbemenő reakciójának kinetikai vizsgálata**, *Kutatóközponti Tudományos Napok*, MTA KK, Budapest, 2003. május 28-29, (előadás).

Kovács Gergely, **Fluor-alkoholok és acetone légkörkémiailag fontos reakcióinak és fotokémiájának vizsgálata**, 2. Doktoráns Konferencia, BME Vegyészmérnöki Kar, Doktori Iskola, BME, Budapest, 2004. november 24, (előadás).

Kovács Gergely, **Az acetone légköri fotokémiájáról**, *Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottság ülése*, Balatonalmádi, 2005. április 28-29, (előadás).

Kovács Gergely, **Az acetone légköri fotokémiája**, *Kutatóközponti Tudományos Napok*, MTA KK, Budapest, 2005. június 1-2, (előadás).

Krisztina Imrik, Gergely Kovács, István Fejes, István Szilágyi, Gábor Kovács, Sándor Dóbbé, Tibor Bérces and Ferenc Márta, **Kinetic Studies of Br Atom Reactions. Determination of Enthalpies of Formation for Free Radicals of Combustion Importance**, *European Combustion Meeting*, Louvain-la-Neuve, Belgium, April 3-6, 2005, (poster).

Edit Farkas, Gergely Kovács, Krisztina Imrik, Gábor Vasvári, István Szilágyi, István Fejes, Ákos Bencsura, Sándor Dóbbé, Tibor Bérces and Ferenc Márta, **Kinetics and Photocemical Study on the Atmospheric Fate of Acetone**, *Faraday Discussion 130: Atmospheric Chemistry*, University of Leeds, UK, April 11-13, 2005, (poster).

Egyéb közlemények:

Farkas, E.; Imrik, K.; Szilágyi, I.; Kovács, Gg.; Dóbbé, S.; Márta, F., **Polar effect in the reaction of CH₃O with HBr**, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **2004**, 83, 315.

Farkas, E.; Kovács, Gg.; Szilágyi, I.; Dóbbé, S.; Bérces, T.; Márta, F., **Rate constant for the reaction of CH₃C(O)CH₂ radical with HBr and its thermochemical implication**, *Int. J. Chem. Kinetics*, **2006**, 38, 32.

Imrik, K.; Kovács, Gg.; Szilágyi, I.; Fejes, I.; Sarzinsky, D.; Dóbbé, S.; Bérces, T.; Márta, F.; Espinosa-García, J., **Absolute and relative-rate experiments and direct dynamics computations for the reaction of Br atoms with CH₂ClBr**, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, közlésre elfogadva.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönöm Dóbé Sándor témavezetőmnek, hogy a Reakciókinetikai Osztály vezetőjeként lehetővé tette munkámat. Köszönöm neki, hogy rengeteget tanulhattam tőle, és kérdéseimmel mindig fordulhattam hozzá.

Köszönetet szeretnék mondani Szilágyi Istvánnak, aki a kísérleti munkában végig legnagyobb segítségemre volt. Osztályunk jelenlegi és egykori munkatársai közül köszönöm Bérces Tibornak, Demeter Attilának, Imrik Krisztinának, Kovács Gábornak, Márta Ferencnek, Sebestyén Józsefnek és Vasvári Gábornak, hogy tapasztalatukkal, tanácsaikkal segítségemre voltak, valamint Bencsura Ákosnak, Nádasdi Rebekának és Szász Vadász Tasnak, hogy néhány kísérlet elvégzésében segítettek.

Köszönöm a BME Vegyészmérnöki Karának, az OTKA-nak (T037690) és az Európai Unió SCOT-O3 projektjének (GOCE-CT-2004-505390), hogy munkámhoz anyagi támogatást nyújtottak.

NYILATKOZAT

Alulírott **Kovács Gergely** kijelentem, hogy ezt a doktori értekezést magam készítettem és abban csak a megadott forrásokat használtam fel. Minden olyan részt, amelyet szó szerint, vagy azonos tartalomban, de átfogalmazva más forrásból átvettem, egyértelműen, a forrás megadásával megjelöltem.

Budapest, 2006. március 13.



Kovács Gergely