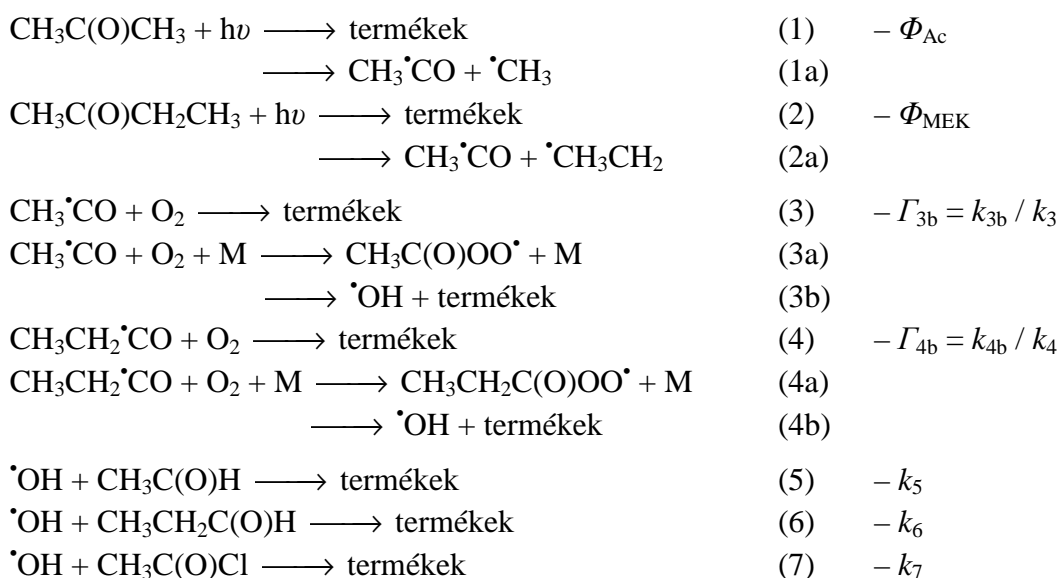


## 1. Bevezetés

A légkör kémiai folyamatainak laboratóriumi kutatása nélkülözhetetlen az olyan súlyos környezeti problémák megértése és pozitív irányú befolyásolása szempontjából, mint például a földi életet védő ózonréteg elvékonyodása, a savas esők kialakulása és a levegő minőségének romlása. Az utóbbival kapcsolatban különösen aggasztó, hogy a világméretű felmelegedés nyomán egyre fokozódik a városi szmog kialakulásának gyakorisága.

A légkörben előforduló oxigéntartalmú szerves anyagok a troposzféra kémiájának kiemelkedően fontos szereplői. Lebomlási folyamataikban reaktív szabadgyökök képződnek, amelyek döntő mértékben meghatározzák a troposzféra oxidációs kapacitását, az  $\cdot\text{OH}$ -gyök- és ózonkoncentrációt és a nitrogén-oxidok légköri átalakulásait. Az oxigéntartalmú szerves molekulák a természetes eredetű emisszió mellett az emberi tevékenységből (ipar, közlekedés stb.) származó szénhidrogének oxidációjával keletkeznek a légkörben. Az alifás aldehidek és ketonok légköri lebomlásának kezdeti lépése egyaránt lehet a fotolízis és a reakció  $\cdot\text{OH}$ -gyökkel. Ennek megfelelően doktori munkám során a légkörben lejátszódó legfontosabb primer lebomlási (iniciálási) lépéssel, az  $\cdot\text{OH}$ -reakcióval és a fotolízissel foglalkoztam elsősorban. Az ezekben a folyamatokban keletkező szabadgyökök légköri körülmények között az  $\text{O}_2$  molekulával reagálnak tovább, ezért értekezésem másik fontos témája a karbonilgyökök oxigénmolekulával végbemenő reakcióinak kinetikai vizsgálata volt. Munkámban a kutatások közvetlen célja, ezek megközelítési módja és eszközei, alapkutatói természetűek voltak. Olyan kérdésekre kerestem választ, mint például a bruttó reakciók kinetikája, termékelágazási arányok, az elektrongerjesztett molekulák ütközés által történő energiavesztése, a molekulaszervezet és reaktivitás közti kapcsolat, stb. Másrészt, a laboratóriumi vizsgálatok eredményei felhasználásra kerülnek légkörkémiailag modellszámításokban. A légkörben lejátszódó kémiai és fotokémiai reakciók elemi lépésekből épülnek fel, a folyamatok komplex értelmezése bonyolult számítógépes modellekkel történik. Fontos, hogy e bonyolult modellekben pontos kinetikai és fotokémiai paraméterek kerüljenek felhasználásra bemenő adatokként.

Doktori munkámban a következő reakciókat vizsgáltam:



Vizsgálataimban fotobomlási kvantumhatásfokot ( $\Phi_{\text{Ac}}$  és  $\Phi_{\text{MEK}}$ ) határoztam meg; a (3-4) reakcióban a termékképződést vizsgáltam, reakció elágazási arányt határoztam meg ( $\Gamma_{3b}$  és  $\Gamma_{4b}$ ), illetve sebességi együtthatókat ( $k_5$ – $k_7$ ). Kimértem az etil-metil-kezon (MEK) abszorpciós keresztmetszetének ( $\sigma_{\text{MEK}}$ ) hőmérsékletfüggését. Az irodalomban megtalálható fotobomlási mechanizmust alátámasztottam és továbbfejlesztettem saját méréseimmel.

## 2. Kísérleti módszerek, alkalmazott eszközök

Doktori munkámban fotokémiai folyamatokat és elemi kémiai reakciók kinetikáját vizsgáltam. Ennek megfelelően kétféle módszerrel végeztem a kísérleteket: impulzuslézer-fotolízist (LF) és a gyorsáramlásos reakciókinetikai eljárást (DF) alkalmaztam.

A fotobomlási kvantumhatásfok ( $\Phi_{Ac}$  és  $\Phi_{MEK}$ ) meghatározásakor a lézerimpulzusok hatására bekövetkező koncentrációcsökkenést mértem gázkromatográfiás elemzésekkel (GC). A fotolíziseket exciplex-lézerrel, egy termosztálható kvarcküvetében végeztem. A reakcióelegy a vizsgált ketonon kívül GC belső standardot és szintetikus levegőt tartalmazott. Rendszeres időközönként gáz-fecskendővel mintákat vettem, mértem a lézerlövések számát (a reakcióidőt) és a lövésenkénti lézerenergiát. A gázkromatográfiásan mért fotolitikus fogyásból, az elnyelt energia ismeretében számítottam ki a fotobomlás kvantumhatásfokát.

A kvantumhatásfok számításához ismerni kell a molekulák abszorpciók keresztmetszetét. Az UV-abszorpciók spektrumok hőmérsékletfüggésének méréséhez egy teljesen új, termosztálható, átáramlásos gáz-spektrofotométert fejlesztettem ki, optimaltam és teszt-mérésekkel ellenőriztem. A módszer különlegessége az átáramlásos üzemmód, mellyel a fali lerakódás csökkenthető. Ez különösen az alacsony hőmérsékletű méréseknél volt fontos.

Sebességi együtthatók ( $k_5$ - $k_7$ ) és termékképződési arányok ( $\Gamma_{3b}$  és  $\Gamma_{4b}$ ) meghatározására a DF reakciókinetikai technikát használtam, mely a ms időskálán lejátszódó gázfázisú elemi reakciók közvetlen („direkt”) vizsgálatára alkalmas. A mérési berendezés főbb részei az áramlási csőreaktor és a benne elhelyezkedő mozgatható injektor. A kísérletekben az  $\cdot\text{OH}$ -gyököt az injektor belsejében az  $\text{F} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{HF}$ , ill.  $\text{H} + \text{NO}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{NO}$  reakcióval állítottam elő, amelyhez az atomokat mikrohullámú kisüléssel nyertem. A reaktánsok nagy feleslegben lévő He gázáramban egy oldalágon keresztül jutottak a reaktorba és az injektor végénél reakcióba léptek az  $\cdot\text{OH}$ -gyökkel. A reakcióidőt, adott lineáris gázsebességnél, a mozgatható injektorcső vége és a detektorblokk közötti távolság szabta meg. Az  $\cdot\text{OH}$ -gyököt a reaktor alsó végén detektáltam a szelektív és érzékeny lézerindukált fluoreszcenciás (LIF), ill. rezonancia-fluoreszcenciás (RF) módszerrel. Az RF detektálás gerjesztő fényforrása egy vízgőz mikrohullámú gerjesztésével működtetett  $\cdot\text{OH}$ -rezonancia lámpa volt (gerjesztés és detektálás: 308 nm). A LIF detektáláshoz egy Nd:YAG lézerrel gerjesztett festéklézer frekvencia-kétszerezett fényét használtam (gerjesztés: 282 nm, detektálás: 308 nm). A kísérleteket a reaktáns nagy feleslegében, pszeudo-elsőrendű körülmények között hajtottam végre.

### 3. Eredmények

#### 1. Az acetone és etil-metil-keton fotobomlási kvantumhatásfokának hőmérséklet- és nyomásfüggése

Az acetone és etil-metil-keton fotobomlási kvantumhatásfokát LF/GC módszerrel, 308 nm fotolízis hullámhosszon, szintetikus levegőben határoztam meg,  $T = 233 - 323$  K hőmérséklet-, és  $p = 13 - 998$  mbar nyomástartományban. Az impulzuslézer-besugárzást követően, gázkromatográfiásan mért fotolitikus fogyásból határoztam meg a fotobomlási kvantumhatásfokot. A mérési eredményeket a kutatócsoportunkban korábban levezetett összefüggéssel (1) értékeltem ki:

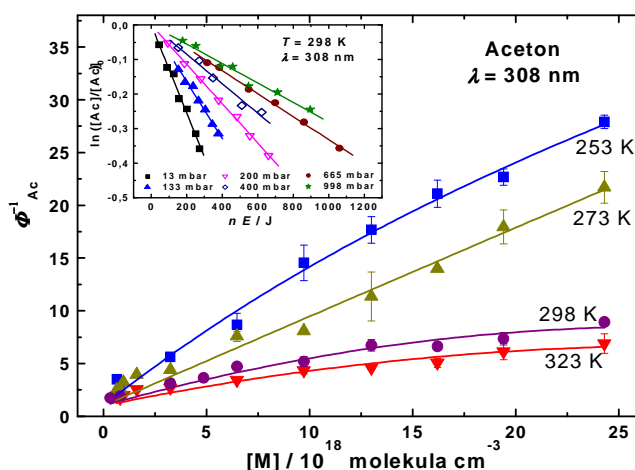
$$\ln([Ac]_n/[Ac]_0) = -(\alpha \cdot \sigma_{Ac}(308 \text{ nm}, T) \cdot \Phi_{Ac}(308 \text{ nm}, p, T) \cdot (n \cdot E)) \quad (1)$$

ahol  $[Ac]_0$  és  $[Ac]_n$  a kezdeti és  $n$  számú lézerimpulzus után mért acetone koncentráció,  $\alpha$  egy ismert állandó,  $\sigma_{Ac}$  az acetone abszorpciós keresztmetszete és  $E$  a lézer energiája lövésenként. (Teljesen hasonló egyenletet használtam az etil-metil-keton esetében is). Egy jellemző kiértékelési ábrázolást az 1. ábra beékelte diagramjában mutatok be.

Megállapítottam, hogy a kvantumhatásfok mindkét ketonnál jelentősen csökken a hőmérséklet csökkenésével, illetve a kioltógáz nyomásának növelésével: 133 mbar nyomáson például 323 K-ről 233 K-re csökkentve a hőmérsékletet, az acetone fotobomlási kvantumhatásfoka ~70 %-al, az etil-metil-ketoné pedig ~50 %-al csökken (1. táblázat).

	$p$ (298 K) / mbar	323 K	298 K	273 K	253 K	233 K
Acetone	133	$0,368 \pm 0,002$	$0,319 \pm 0,032$	$0,228 \pm 0,002$	$0,178 \pm 0,010$	$0,122 \pm 0,014$
MEK	133	$0,831 \pm 0,001$	$0,817 \pm 0,001$	$0,518 \pm 0,001$	$0,463 \pm 0,042$	$0,416 \pm 0,003$
Acetone	998	$0,145 \pm 0,040$	$0,112 \pm 0,008$	$0,046 \pm 0,006$	$0,036 \pm 0,002$	–
MEK	998	$0,336 \pm 0,030$	$0,294 \pm 0,017$	$0,174 \pm 0,001$	$0,155 \pm 0,001$	–

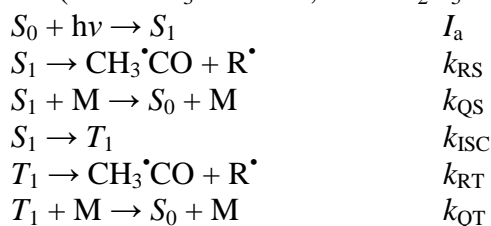
1. táblázat. Az acetone és etil-metil-keton fotobomlási kvantumhatásfokának hőmérséklet és nyomásfüggése, két, példaként bemutatott nyomáson.



1. ábra. Az acetone szintetikus levegőben mért fotobomlási kvantumhatásfoka Stern-Volmer ábrázolásban, különböző hőmérsékleteken ( $\lambda = 308$  nm). A beékelte féllogaritmikus ábra  $\Phi_{Ac}$  meghatározását mutatja az (1) egyenlet szerint.

A fotobomlási kvantumhatásfok nyomásfüggése mindkét ketone esetén leírható lineáris Stern-Volmer összefüggéssel a nyomástartomány nagy részében, kis nyomásokon azonban az ábrázolás „görbülést” mutat (1. ábra). Az acetone és etil-metil-keton fotobomlására a kísérleti

eredményekkel összhangban lévő mechanizmust javasoltam, melyben a fotobomlás két gerjesztett állapotból történik ( $R^\bullet = \cdot\text{CH}_3$  – aceton,  $R^\bullet = \cdot\text{C}_2\text{H}_5$  – MEK):



A mechanizmusban szereplő  $S_0$ ,  $S_1$  és  $T_1$  az alapállapotú, első gerjesztett szingulett és első gerjesztett triplett molekulát jelöli.  $k_{RS}$ ,  $k_{QS}$ ,  $k_{ISC}$ ,  $k_{RT}$  és  $k_{QT}$  a megfelelő elemi lépések sebességi együtthatói;  $I_a$  a fényelnyelés sebessége. Az  $S_1$  és  $T_1$  állapotból egyaránt lehetséges a terméképződés és végbemehet a fizikai kioltás is. A kvantumhatásfok csökkenése a nyomás növelésével (vagyis a puffergáz koncentrációjának növelésével) arra utal, hogy a terméképződésre vezető reakcióút verseng a gerjesztett állapotot kioltó stabilizációs reakcióúttal. A mechanizmus alapján a (2) függvény vezethető le; az  $a_1$ ,  $a_2$  és  $a_3$  paraméterek optimalizálásával az 1. ábra fő részében látható görbéket illesztettem a mérési pontokra.

$$\Phi^{-1} = \frac{(1 + a_2 + a_1 [M])(1 + a_3 [M])}{(1 + a_3 [M] + a_2)}, \quad a_1 = \frac{k_{QS}}{k_{RS}}, \quad a_2 = \frac{k_{ISC}}{k_{RS}}, \quad a_3 = \frac{k_{QT}}{k_{RT}}. \quad (2)$$

Nagy kioltógáz koncentrációknál a (2) egyenlet a következő lineáris összefüggésre egyszerűsödik:

$$\Phi^{-1} = (1 + a_2 + a_1 [M]) \quad (3)$$

A kisnyomású tartományban technikai okok miatt csak kevés mérést tudtam elvégezni, a paraméterbecslés erre a kezdeti görbeszakaszra nagyon bizonytalan. Ezzel szemben a nagyobb kioltógáz koncentrációknál (kb. 130 mbar alatt), ahol a kísérletek többségét végeztem, a meghatározott  $\Phi^{-1}$  értékek  $[M]$  függvényében ábrázolva jól teljesülő egyenest adtak. Ezért az  $[M] \geq 3 \cdot 10^{18}$  molekula  $\cdot$   $\text{cm}^{-3}$  puffergáz koncentrációkhoz tartozó kísérleti pontokra egyenest illesztettem.

$T / \text{K}$	$a_1 (= k_{QS}/k_{RS}) / 10^{19} \text{ cm}^3 \cdot \text{molekula}^{-1}$	
	Aceton	MEK
233	–	$3,24 \pm 0,587$
253	$10,7 \pm 0,255$	$2,09 \pm 0,266$
273	$7,35 \pm 0,057$	$1,74 \pm 0,002$
298	$2,73 \pm 0,122$	$1,04 \pm 0,075$
323	$1,97 \pm 0,132$	$0,59 \pm 0,028$

2. táblázat. A javasolt mechanizmus alapján a kísérleti pontokra illesztett  $[M] - \Phi^{-1}$  függvény  $a_1 (= k_{QS}/k_{RS})$  paramétere, 2-paraméteres illesztést alkalmazva.

Az  $a_1 (= k_{QS}/k_{RS})$  paraméter mindkét keton esetén csökken a hőmérséklet növelésével (2. táblázat). Ennek az a valószínű magyarázata, hogy a szingulett állapotból induló reakció sebességi együtthatója ( $k_{RS}$ ) nő a hőmérséklet növelésével, a reakció feltételezhetően energiagáton keresztül megy végbe. Az energiagát nagyságát Arrhenius-típusú összefüggés segítségével becsültem:  $E_{S1,Ac} = 295 \pm 7 \text{ nm} = 406 \pm 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (aceton),

$$E_{S1,MEK} = 300 \pm 5 \text{ nm} = 398 \pm 7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (etil-metil-keton)}.$$

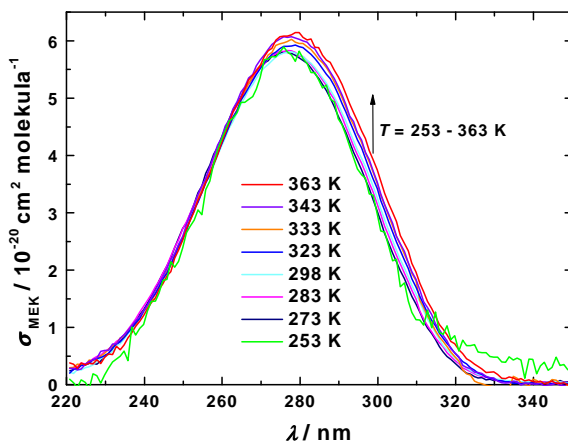
## II. Az etil-metil-keton abszorpciós keresztmetszetének hőmérsékletfüggése

Doktori munkámban elsőként határoztam meg az etil-metil-keton UV-abszorpciós keresztmetszetének hőmérsékletfüggését ( $\lambda = 220\text{-}350 \text{ nm}$ ;  $T = 253\text{-}363 \text{ K}$ ). Kísérleteimben az

etil-metil-keton lassú áramban haladt át a termosztált mérőcellán. Különböző koncentrációknál mértem az etil-metil-keton fényelnyelését és a Lambert-Beer törvény alapján kiszámítottam az abszorpciós keresztmetszetet a hullámhossz függvényében. Kimutattam, hogy az etil-metil-keton abszorpciós keresztmetszetének számottevő pozitív hőmérsékletfüggése van (2. ábra). Így például a hőmérsékletet 253 K-ről 363 K-re emelve a 308 nm-en mért abszorpciós keresztmetszet értéke ~60 %-al megnő (3. táblázat).

253 K	273 K	298 K	323 K	343 K	363 K
1,459 ± 0,267	1,688 ± 0,015	1,885 ± 0,028	2,031 ± 0,001	2,131 ± 0,001	2,334 ± 0,001

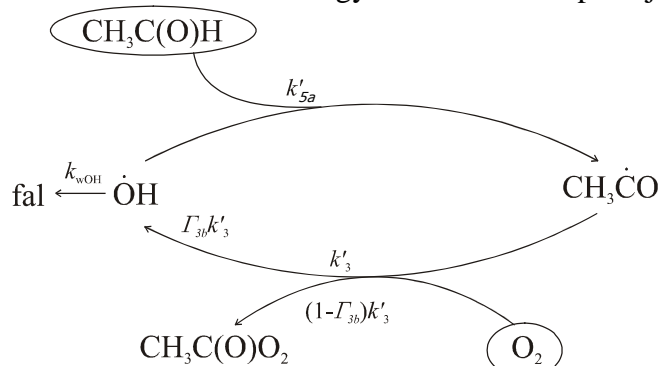
3. táblázat. Az etil-metil-keton abszorpciós keresztmetszete különböző hőmérsékleteken, 308 nm hullámhosszon,  $10^{-20} \text{ cm}^2 \cdot \text{molekula}^{-1}$  egységben megadva.



2. ábra. Az etil-metil-keton UV-abszorpciós spektruma különböző hőmérsékleteken.

### III. Az acetilgyök ( $\text{CH}_3\text{CO}^\bullet$ ) és propionilgyök ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}^\bullet$ ) reakciója $\text{O}_2$ molekulával

A reakciók kinetikai sajátosságait a gyorsáramlásos kísérleti módszer alkalmazásával tanulmányoztam. Ezzel a kísérleti technikával az acetilgyököt és a propionilgyököt nem tudtuk detektálni, mindkét reakcióban jelentős  $\dot{\text{O}}\text{H}$ -képződést tapasztaltam azonban, ami lehetővé tette a reakciók kinetikájának vizsgálatát, és az  $\dot{\text{O}}\text{H}$ -képződés elágazási arányának meghatározását. Kísérleteimben azt tapasztaltam, hogy az  $\dot{\text{O}}\text{H}$ -gyök acetaldehiddel és propionaldehiddel való reakciójában oxigén hatására megnőtt a jelnagyság, ami a reakciórendszerben végbemenő  $\dot{\text{O}}\text{H}$ -visszaképződés miatt következett be. Az  $\dot{\text{O}}\text{H}$ -gyök visszaképződésére vezető láncreakciót az acetilgyök +  $\text{O}_2$  reakció példáján mutatom be:



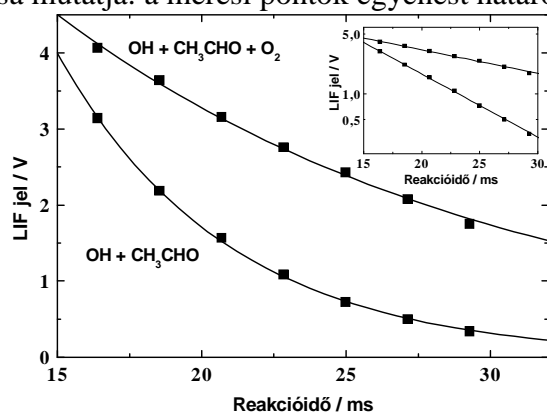
3. ábra. Az  $\dot{\text{O}}\text{H}$ -visszaképződésre vezető ciklus az acetilgyök +  $\text{O}_2$  reakciórendszerben,  $\Gamma_{3b} = k_{3b} / k_3$ ,  $k'_3 = k_3 \cdot [\text{O}_2]$ ,  $k'_{5a} = k_{5a} \cdot [\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{H}]$ .

A reakcióciklusra felírt differenciálegyenlet-rendszer analitikusan megoldható, ami a következő egyszerű összefüggést adja:

$$\Gamma_{3b} = \frac{\kappa_{0,3} - \kappa_3^*}{\kappa_{0,3} - k_{\text{wOH},3}} \quad \text{és} \quad \Gamma_{4b} = \frac{\kappa_{0,4} - \kappa_4^*}{\kappa_{0,4} - k_{\text{wOH},4}}, \quad (4)$$

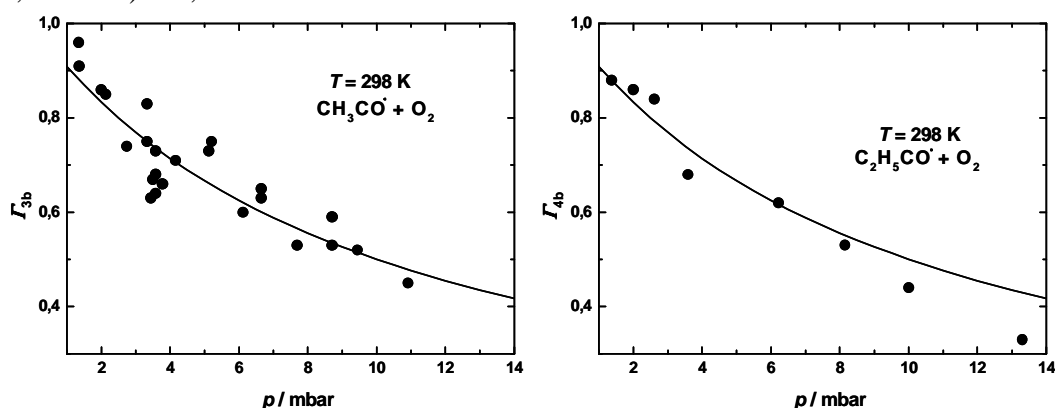
ahol  $\kappa_0$  és  $\kappa^*$  rendre az  $\cdot\text{OH}$ -jel – reakcióidő adatokra illesztett görbék lecsengési együtthatója  $\text{O}_2$  távollétében és jelenlétében,  $k_{\text{wOH}}$  pedig az  $\cdot\text{OH}$ -gyök fali fogyására jellemző sebességi együttható.

A 4. ábrán jellemző  $\cdot\text{OH}$ -fogyási görbéket mutatok be  $\text{O}_2$  jelenlétében és távollétében. Az  $\cdot\text{OH}$ -jel időbeli változása mindkét esetben elsőrendű kinetikát követ, amint azt a beékelte ábra féllogaritmikus ábrázolása mutatja: a mérési pontok egyenest határoznak meg.



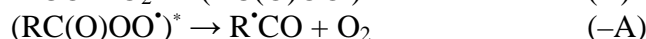
4. ábra. Az acetilgyök +  $\text{O}_2$  reakció vizsgálatakor mért tipikus  $\cdot\text{OH}$ -lecsengési görbék, oxigén jelenlétében és távollétében ( $p = 3,33$  mbar,  $T = 298$  K).

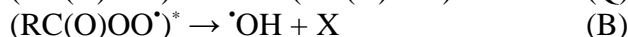
Nagyfokú  $\cdot\text{OH}$ -képződést tapasztaltam mindkét reakcióban a vizsgált kis nyomásokon, az elágazási arány közel egységnyi volt 1 mbar nyomás körül. Az  $\cdot\text{OH}$ -képződés erőteljes csökkenését tapasztaltam a nyomás növelésével (5. ábra) pl.  $\Gamma_{3b}(10,91$  mbar) = 0,45 és  $\Gamma_{4b}(13,34$  mbar) = 0,33..



5. ábra. Az  $\cdot\text{OH}$ -képződés elágazási arányának nyomásfüggése az acetilgyök és propionilgyök  $\text{O}_2$ -el végbemenő reakciójában, szobahőmérsékleten, He puffergázban.

A nyomásfüggés magyarázható a Lindemann-Hinshelwood formalizmussal, mely szerint olyan kémiai aktivációs mechanizmus megy végbe, amelyben az asszociációs folyamatban rezgésileg gerjesztett peroxilgyök keletkezik, ennek visszaalakulása a reaktánsokká verseng az ütközés által történő energiavesztéssel, továbbá a gerjesztett peroxilgyökből  $\cdot\text{OH}$ -gyök is keletkezik:





A fenti séma mind az acetilgyök, mind a propionilgyök oxigénnel végbemenő reakciójára érvényes, R a  $\text{CH}_3$ -, illetve  $\text{C}_2\text{H}_5$  csoportot jelöli, a csillag a rezgésileg gerjesztett molekulát, M az ütköző partnert, X pedig az egyéb terméket.

A kémiai aktivációs mechanizmusból az  $\cdot\text{OH}$ -termelődésre következő egyszerű képletet kapjuk:

$$\Gamma_{3b} = \frac{k_B}{k_B + k_Q [\text{M}]}, \text{ ugyanígy } \Gamma_{4b} \text{ is.} \quad (5)$$

Az (5) egyenlet összhangban van azzal a tapasztalattal, hogy az  $\cdot\text{OH}$ -képződés igen kis nyomásokon közelít egyhez és végtelen nagy nyomáson nulla lenne.

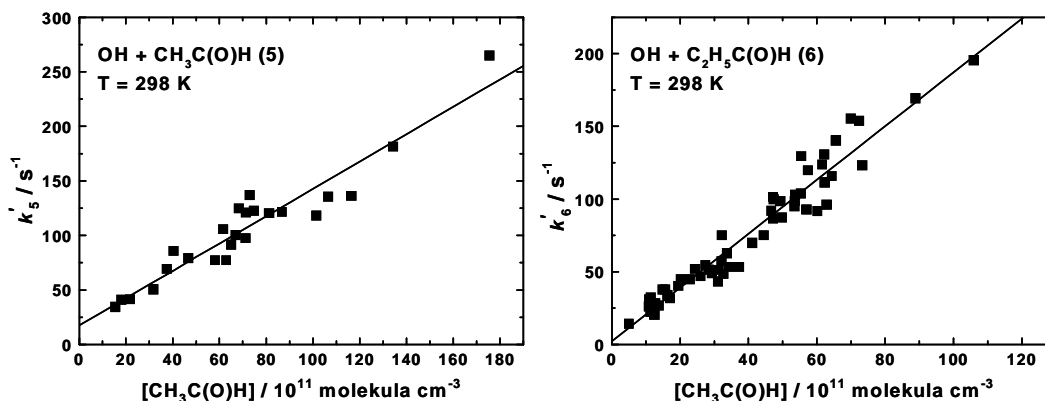
#### IV. Szerves molekulák $\cdot\text{OH}$ -gyökkel végbemenő reakcióinak kinetikája

##### Acetaldehid és propionaldehid reakciója $\cdot\text{OH}$ -gyökkel

Az  $\cdot\text{OH}$ -képződés elágazási arányának meghatározásakor kapott kísérleti adatokból származtatható volt az acetaldehid és propionaldehid  $\cdot\text{OH}$ -gyökkel végbemenő bruttó reakciójának sebességi együtthatója,  $k_5$  és  $k_6$ . A (4) egyenletben szereplő  $\kappa_0$  ugyanis a szokásos terminológia szerint a „pseudo-elsőrendű sebességi együttható”:  $\kappa_{0,3} = k'_5 = k_5 \cdot [\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{H}]$  és  $\kappa_{0,4} = k'_6 = k_6 \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{H}]$ . Az aldehidkoncentráció függvényében ábrázolt pseudo-elsőrendű sebességi együtthatók széles koncentráció-tartományban egyenest határoznak meg, az egyenes meredekségéből kapjuk meg a bimolekuláris sebességi együtthatót (6. ábra):

$$k_5(298 \text{ K}) = (1,25 \pm 0,09) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molekula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1},$$

$$k_6(298 \text{ K}) = (1,85 \pm 0,06) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molekula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$



6. ábra. A pseudo-elsőrendű sebességi együtthatók ábrázolása az aldehid-koncentráció függvényében.

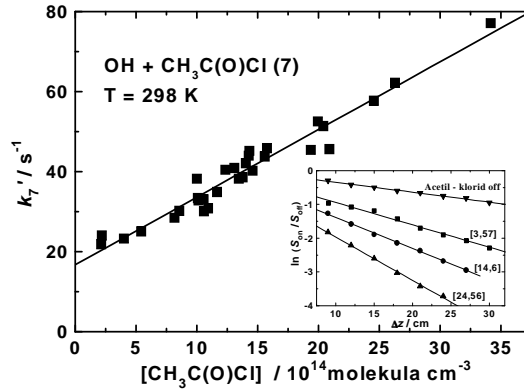
##### Acetil-klorid reakciója $\cdot\text{OH}$ -gyökkel

Az acetil-klorid  $\cdot\text{OH}$ -gyökkel végbemenő reakciójának kinetikáját a DF/RF berendezésben tanulmányoztam, az ú.n. „on-off” technikával. Adott injektor-pozíciónál (vagyis adott  $\Delta z$  távolságoknál) regisztráltam az  $\cdot\text{OH}$ -jel nagyságát a reaktáns jelenlétében ( $S_{\text{on}}$ ), illetve távollétében ( $S_{\text{off}}$ ), majd a (6) egyenlettel határoztam meg a reakció pseudo-elsőrendű sebességi együtthatóját,  $k'_7 = k_7 [\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Cl}]$ :

$$-\ln \frac{S_{\text{on}}}{S_{\text{off}}} = k_7' \cdot \frac{\Delta z}{v_{\text{lin}}} \quad (6)$$

ahol  $v_{\text{lin}}$  a lineáris gázsebesség a reaktorban. A 7. ábra beékelte diagramján tipikus  $\cdot\text{OH}$ -lecsengéseket mutatok be különböző acetil-klorid koncentrációknál, az ábra fő részében szereplő ábrázolás egyenesének meredeksége adja a (7) reakció sebességi együtthatóját:

$$k_7(298 \text{ K}) = (1,70 \pm 0,07) \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molekula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$



7. ábra. Az acetil-klorid +  $\cdot\text{OH}$  reakció pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatóinak ábrázolása az acetil-klorid koncentráció függvényében. A szögletes zárójelben acetil-klorid koncentrációk szerepelnek,  $10^{14}$  molekula  $\cdot$   $\text{cm}^{-3}$  egységben.

A 4. táblázatban összefoglaltam a doktori munkámban vizsgált  $\cdot\text{OH}$ -reakciók sebességi együtthatóit. A táblázat adatai alapján nagy reaktivitásbeli különbségek állapíthatók meg a felsorolt  $\cdot\text{OH}$ -reakciók körében: az  $\cdot\text{OH}$ -gyök sokkal gyorsabban reagál az aldehidekkel, mint az acetil-kloriddal. Ez magyarázható egyrészt a karbonil  $\text{RC}(\text{O})\text{--H}$  kötés kis kötődisszociációs energiájával, másrészt a  $\text{Cl}$ -szubsztituens negatív induktív hatásával az elektrofil  $\cdot\text{OH}$ -gyök hidrogénlehasítási reakcióiban. Megállapítható tehát, hogy a termodinamikai hatásokon kívül az induktív hatásokat is figyelembe kell venni az  $\cdot\text{OH}$ -reakciók reakciókinetikai sajátosságainak értelmezése céljából.

Reakció (i)	$k_i(298 \text{ K}) / \text{molekula} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$k_5 / k_i$
$\text{OH} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{H}$ (5)	$(1,25 \pm 0,09) \cdot 10^{-11}$	1
$\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{H}$ (6)	$(1,85 \pm 0,06) \cdot 10^{-11}$	0,7
$\text{OH} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ (7)	$(1,70 \pm 0,07) \cdot 10^{-14}$	735

4. táblázat. A vizsgált  $\cdot\text{OH}$ -reakciók sebességi együtthatójának összehasonlítása.



#### 4. Tézisek

1. Az aceton fotobomlási kvantumhatásfoka jelentősen csökken a hőmérséklet csökkenésével és ugyancsak csökken a nyomás növelésével ( $\lambda = 308 \text{ nm}$ ,  $T = 233 - 323 \text{ K}$ ,  $p = 13 - 998 \text{ mbar}$ , szintetikus levegőben). A kvantumhatásfokok Stern-Volmer (SV) ábrázolásban ( $\Phi_{Ac}^{-1} - [M]$ )  $[M] = 3 \cdot 10^{18} \text{ molekula} \cdot \text{cm}^{-3}$  puffergáz koncentráció fölött egyenest határoznak meg, a kisebb nyomású tartományban viszont a mérési pontok az egyenes alatt helyezkednek el. Az SV ábrázolásból azt a következtetést vontam le, hogy a fotobomlás legalább két elektrongerjesztett állapotból mehet végbe, amelyek eltérő hatékonysággal oltódnak ki a nyomás növelésekor. Eredményeimmel hozzájárultam a szakirodalomban folyó vita eldöntéséhez. [2], [3].

2. Az etil-metil-ke-ton fotobomlási kvantumhatásfoka – hasonlóan az acetone-hoz – pozitív hőmérsékletfüggést mutat és ugyancsak csökken a nyomás növelésével ( $\lambda = 308 \text{ nm}$ ,  $T = 233 - 323 \text{ K}$ ,  $p = 67 - 998 \text{ mbar}$ , szintetikus levegőben). A Stern-Volmer ábrázolás a tanulmányozott nyomástartományban lineáris összefüggést ad. Az etil-metil-ke-ton fotodisszociációs kvantumhatásfoka lényegesen nagyobb, mint az aceton kvantumhatásfoka, ezzel szemben, kisebb mértékű hőmérsékletfüggést mutat. Az etil-metil-ke-ton fotobomlási kvantumhatásfokát elsőként határoztam meg a légkörre jellemző körülmények között. [6].

3. Az aceton és etil-metil-ke-ton fotobomlása jól leírható egy egységes mechanizmussal. Ebben a fotobomlás egyaránt végbemehet az első gerjesztett szingulett ( $S_1$ ) és az első gerjesztett tripllett ( $T_1$ ) állapotból. Az unimolekulás fotobomlási reakciólépéssel verseng az ütközések általi kioltás, mely erőteljesebb a tripllett állapot esetén. A mechanizmus alapján levezetett 3-paraméteres összefüggés jól leírja a SV ábrázolások hőmérséklet- és nyomásfüggését. A három paraméter a mechanizmusban szereplő elemi lépések sebességi együtthatóinak viszonyát adja meg. Az  $S_1$  állapot kioltási sebességi együtthatójának ( $k_{QS}$ ) és a szingulett állapotból történő fotobomlás sebességi együtthatójának ( $k_{RS}$ ) viszonya csökken a hőmérséklet növelésével. Ez arra utal, hogy a fotobomlás a szingulett állapotban energiagáton keresztül megy végbe. A hőmérsékletfüggés alapján az energiagát nagyságára a következő értékeket állapítottam meg: acetonra:  $E_{S_1,Ac} = 295 \pm 7 \text{ nm} = 406 \pm 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , etil-metil-ke-tonra:  $E_{S_1,MEK} = 300 \pm 5 \text{ nm} = 398 \pm 7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . [3], [6].

4. Megállapítottam, hogy az etil-metil-ke-ton abszorpciós spektruma kismértékű, de légkörkémiailag szempontból nem elhanyagolható pozitív hőmérsékletfüggést mutat. Így pl. 308 nm-en a hőmérsékletet 253 K-ről 363 K-re emelve az abszorpciós keresztmetszet értéke ~60 %-al megnő. Az abszorpciós spektrum hőmérsékletfüggését elsőként határoztam meg a szakirodalomban. [6].

5. Néhány mbar nyomáson a  $\text{CH}_3\text{CO}^\bullet + \text{O}_2$  és a  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}^\bullet + \text{O}_2$  reakcióban a fő termék az  $^\bullet\text{OH}$ -gyök, szemben a korábbi feltételezéssel, amely csak a peroxilgyökök képződésével számolt. Az  $^\bullet\text{OH}$ -képződés elágazási aránya mindkét reakciónál ( $\Gamma_{3b} = k_{3b} / k_3$ ,  $\Gamma_{4b} = k_{4b} / k_4$ ) közel egységnyi 1 mbar nyomáson, az elágazási arányok azonban erősen csökkennek a nyomás növelésével. A tapasztalt nyomásfüggés jól értelmezhető egy kémiai-aktivációs mechanizmussal, amelyben rezgésileg gerjesztett peroxilgyök keletkezik, ami ütközések által elveszítheti energiáját, vagy visszaalakulhat a kiindulási reaktánsokká, illetve továbbalakulhat az  $^\bullet\text{OH}$ -termékképződés irányába. [4], [5].

6. A termikus DF módszerrel új sebességi együttható értékeket határoztam meg az  $^\bullet\text{OH} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{H}$  (5) és az  $^\bullet\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{H}$  (6) reakciókra, amelyek jól egyeznek a

szakirodalomban fotolitikus módszerrel meghatározott sebességi együtthatókkal:  $k_5(298\text{ K}) = (1,25 \pm 0,09) \cdot 10^{-11}$  és  $k_6(298\text{ K}) = (1,85 \pm 0,06) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molekula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . [5].

7. Elsőként határoztam meg egy direkt reakciókinetikai módszer (DF/RF) alkalmazásával az  $\cdot\text{OH}$ -gyök acetil-kloriddal végbemenő reakciójának sebességi együtthatóját:  $k_7(298\text{ K}) = (1,70 \pm 0,07) \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molekula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . [1]. A legújabb IUPAC kritikai reakciókinetikai adatgyűjtemény ezt az értéket javasolja, pl. a légkörkémi modellezések céljaira.

## **5. Alkalmazás, vagy alkalmazási lehetőség**

Kutatócsoportunk 2004-ben csatlakozott a SCOUT-O3 elnevezésű légkörkémiail projekthez, amelyben 19 ország 59 partnerintézete vesz részt. A SCOUT-O3 célja, hogy előrejelzésekkel szolgáljon a légkörkémiail és az ezzel közvetlenül kapcsolatban álló éghajlatváltozással kapcsolatban. A kutatásokban különös hangsúlyt fektetnek a felső troposzférai és az alsó sztratoszférai ózonkoncentrációjának változására, illetve az ehhez kapcsolódó UV-sugárzás éghajlati hatására.

A projekt résztvevői helyszíni légköri méréseket, számítógépes modellezéseket, valamint laboratóriumi vizsgálatokat végeznek. Kutatási eredményeimmel a különböző modellekben bemenő adatként felhasználásra kerülő paramétereket határoztam meg. Ilyenek a fotobomlási kvantumhatásfokok a hőmérséklet- és nyomás függvényében, valamint az  $\cdot\text{OH}$ -reakciók sebességi együtthatói. Eredményeim egy részét már fel is használták: modellszámítással megállapították, hogy az acetone hőmérsékletfüggő kvantumhatásfokával számolva, a fotolízis légkörkémiail szerepe lényegesen kisebb a korábban feltételezettnél, ami a globális acetone-mérleg teljes ártértékelését teszi szükségessé.

## 6. Tudományos közlemények jegyzéke

*Az értekezés témájához közvetlenül kapcsolódó közlemények*

1. Rate constant for the reaction of OH radicals with  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Cl}$  determined by direct kinetic method, R. Nádasdi, I. Szilágyi, Gg. Kovács, S. Dóbbé, T. Bérces, F. Márta, *React. Kinet. Catal. Letters*, 89, 193-199, 2006. (IF: 0,514, I: 2)
2. Determination of the photolysis quantum yield of 2-butanone and acetone- $d_6$  by using exciplex-laser photolysis, R. Nádasdi, *Period. Politech.*, 51 (2), 98, 2006. (IF: 0, I: 0)
3. Exciplex laser photolysis study of acetone with relevance to tropospheric chemistry, R. Nádasdi, Gg. Kovács, I. Szilágyi, A. Demeter, S. Dóbbé, T. Bérces, F. Márta, *Chem. Phys. Letters*, 440, 31-35, 2007. (IF: 2,481, I: 3)
4. Kinetics and mechanism of the reactions of  $\text{CH}_3\text{CO}$  and  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2$  radicals with  $\text{O}_2$ . Low-pressure discharge flow experiments and quantum-chemical computations, Gg. Kovács, J. Zádor, E. Farkas, R. Nádasdi, I. Szilágyi, S. Dóbbé, T. Bérces, F. Márta, Gy. Lendvai, *Phys. Chem. Cem. Phys.*, 9, 4142-4154, 2007. (IF: 2,898, I: 3)
5. Experimental and theoretical study of the reactions  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO} + \text{O}_2$  and  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O})\text{H} + \text{O}_2$ , R. Nádasdi, I. Szilágyi, G. L. Zügner, S. Dóbbé, J. Zádor, X. Song and B. Wang, *Proceedings of the European Combustion Meeting ECM 2009*. (közlésre elfogadva, 2009, február 2.) (IF: 0, I: 0)
6. Photolysis quantum yield and UV absorption spectrum for methyl-ethyl-ketone, R. Nádasdi, G. L. Zügner, M. Farkas, S. Dóbbé, E. Szabó, A. Tomas, C. Fittschen, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, (közlésre előkészítve, a benyújtás várható ideje: 2009. 03. 15.).

*Az értekezés témáját nem érintő közlemények*

7. Rate constant for the reaction of bromine atoms with ethane: kinetic and thermochemical implications, G. L. Zügner, I. Szilágyi, R. Nádasdi, J. Zádor and S. Dóbbé, *React. Kinet. Catal. Letters*, 95., 355-363, 2008. (IF: 0,587, I: 0)
8. Competitive bromination kinetic study of  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_2\text{ClBr}$  and neo- $\text{C}_5\text{H}_{12}$ . Reaction kinetics and thermochemical implications, R. Nádasdi, I. Szilágyi, J. Zádor, G. Zügner, S. Dóbbé, T. Bérces, F. Márta, *Proceedings of the European Combustion Meeting ECM 2007*, 111–114, 2007. (IF: 0, I: 0)

*A PhD-értekezés témájához közvetlenül kapcsolódó előadások és posztterek*

1. 2-butanon és acetone- $D_6$  fotobomlási kvantumhatásfokának meghatározása exciplex-lézer fotólízissel, Nádasdi Rebeka, *Doktoráns Konferencia BME*, Budapest, 2006 február 7, (előadás).
2. Vízgőz hatásának vizsgálata az acetone fotobomlási kvantumhatásfokára exciplex-lézer fotólízissel, Nádasdi Rebeka, *MTA Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottsági ülés*, Balatonalmádi, 2007 április 26, (előadás).
3. Vízgőz hatásának vizsgálata az acetone fotobomlási kvantumhatásfokára exciplex-lézer fotólízissel, Nádasdi Rebeka, *Anyag és Környezetkémiai Intézeti Szeminárium*, 2007 március 13, (előadás).

4. OH - gyök képződés a CH<sub>3</sub>CO - és C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO - gyökök O<sub>2</sub> molekulával végbemenő gázfázisú elemi reakciójában, Nádasdi Rebeka, *XI. Doktori Kémiai Iskola*, MTA KK, 2008 április 21-22, (előadás).
5. Overall kinetics and products study for the reactions of CH<sub>3</sub>CO and CH<sub>3</sub>C(O)CH<sub>2</sub> radicals with O<sub>2</sub>, R. Nádasdi, E. Farkas, Gg. Kovács, J. Zádor, S. Dóbbé, T. Bérces, F. Márta, *19<sup>th</sup> International Symposium on Gas Kinetics*, Orleans, 2006 július 22-27, (poszter).
6. Chemistry-climate coupling: Laboratory kinetics and photochemical studies of key atmospheric carbonyls, S. Dóbbé, R. Nádasdi, Gg. Kovács, J. Zádor, T. Bérces, F. Márta, *1<sup>st</sup> EuChem*, Budapest, 2006 augusztus 27-31, (poszter).
7. Photolysis quantum yields for acetone and methyl-ethyl-ketone, Gg. Kovács, R. Nádasdi, I. Szilágyi, S. Dóbbé, *SCOUT-O3 Second Annual Meeting*, Jülich, 2006 március 20-24 (poszter).
8. OH formation in the gas-phase elementary reactions of CH<sub>3</sub>CO and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO radicals with O<sub>2</sub>, R. Nádasdi, I. Szilágyi, Gg. Kovács, J. Zádor and S. Dóbbé, *BME Doktoráns Konferencia*, Budapest, 2008 február 8, (poszter).
9. UV absorption spectrum and photolysis quantum yield for methyl-ethyl-ketone, G. L. Zügner, R. Nádasdi, M. Farkas and S. Dóbbé, *BME Doktoráns Konferencia*, Budapest, 2008 február 8, (poszter).
10. Photolysis quantum yield and OH reaction rate constant for methyl-ethyl-ketone, R. Nádasdi, G. L. Zügner, I. Szilágyi, S. Dóbbé, E. Szabó, A. Tomas and C. Fittschen, *20<sup>th</sup> International Symposium on Gas Kinetics*, Manchester, 2008 július 20-25, (poszter).
11. Kinetics and mechanism of the reactions of C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO and CH<sub>3</sub>CHC(O)H radicals with O<sub>2</sub>, X. Song, B. Wang, I. Szilágyi, R. Nádasdi, J. Zádor and S. Dóbbé, *20<sup>th</sup> International Symposium on Gas Kinetics*, Manchester, 2008 július 20-25, (poszter).

*Az értekezés témáját nem érintő posztetek*

12. Absolute rate constants for the reactions of OH radicals with fluoro-alcohols and acetyl-fluoride, Gg. Kovács, I. Szilágyi, R. Nádasdi, S. Dóbbé, T. Bérces, F. Márta, *19<sup>th</sup> International Symposium on Gas Kinetics*, Orleans, 2006 július 22-27, (poszter).
13. Competitive bromination kinetic study of C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CH<sub>2</sub>ClBr and neo-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>. Reaction kinetics and thermochemical implications, R. Nádasdi, I. Szilágyi, J. Zádor, G. Zügner, S. Dóbbé, T. Bérces, F. Márta, *Third European Combustion Meeting*, Chania, Crete, 2007 április 11-13, (poszter).
14. Benzene photolysis at 254 nm in an atmospheric simulation chamber, E. Szabo, A. Tomas, C. Fittschen, P. Coddeville, R. Nádasdi, S. Dóbbé, *20<sup>th</sup> International Symposium on Gas Kinetics*, Manchester, 2008 július 20-25, (poszter).
15. Direct and Relative-Rate Kinetic Parameters and Thermochemistry of the Reaction of Br Atoms with CH<sub>2</sub>ClBr, I. Szilágyi, D. Sarzynski, R. Nádasdi, G. L. Zügner, I. Fejes, S. Dóbbé, *Austrian - Croatian - Hungarian Combustion Meeting*, Sopron, 2008 október 3, (poszter).