



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

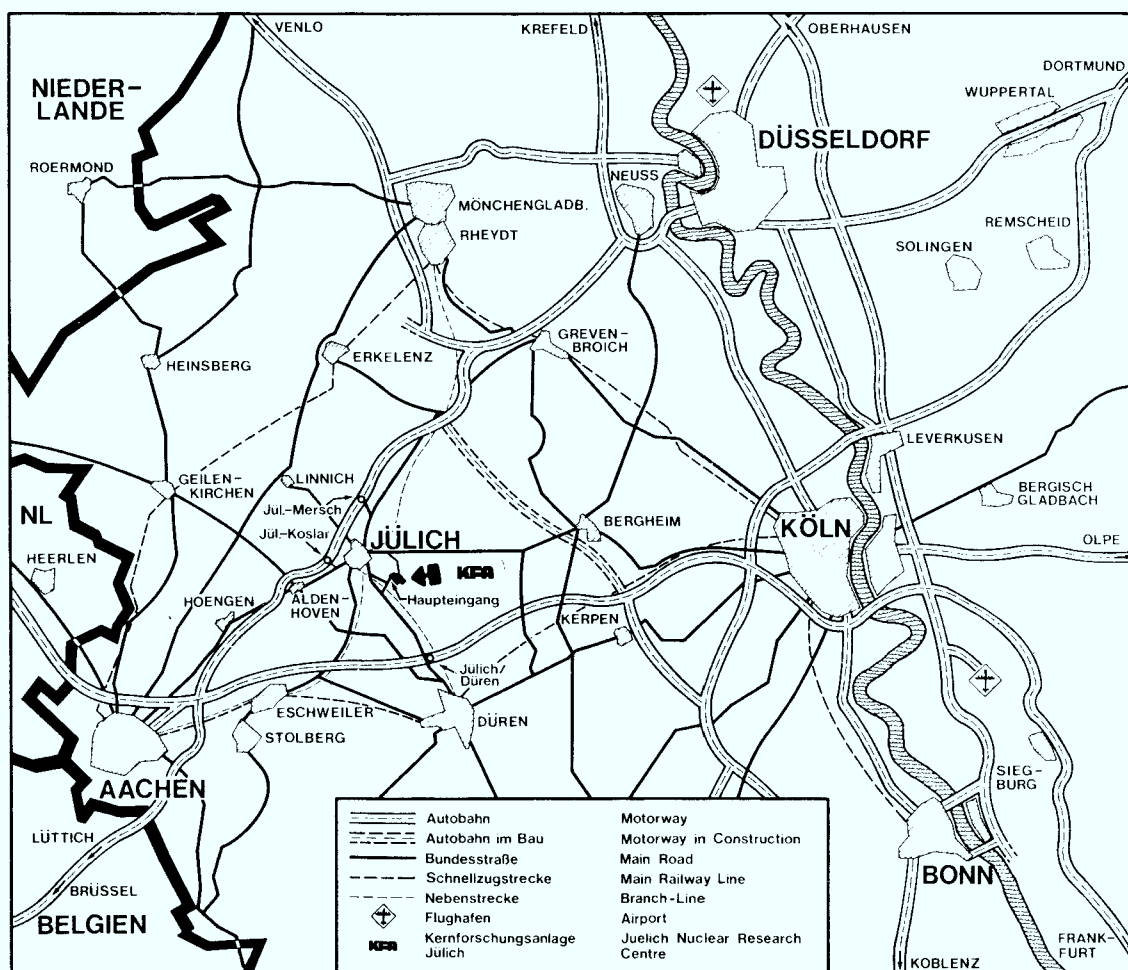
Institut für Chemie
Institut 3: Atmosphärische Chemie

**Untersuchung des
Elektronenspin-Resonanz-Spektrums
von matrixisoliertem ClO**

von

M. Trainer

Jül - 1704
Februar 1981
ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 1704

Institut für Chemie, Institut 3: Atmosphärische Chemie Jül - 1704

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH
Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)
Telefon: 024 61 / 610 · Telex: 833 556 kfa d

Untersuchung des Elektronenspin-Resonanz-Spektrums von matrixisoliertem ClO

von

M. Trainer

Abstract

The matrixisolation of ClO in a CO₂ matrix is investigated with the aim of providing a detection method for ClO in the stratosphere. Of main concern is the identification and interpretation of the so far unknown ESR-spectrum of matrixisolated ClO.

After trapping of ClO in a CO₂ matrix at 10 K a highly anisotropic ESR-spectrum is observed which can be attributed to ClO. The shape and the g-values of the spectrum are characteristic for a $^2\Pi_{3/2}$ groundstate. Some minor structure discernible on the spectrum can be related to ClO at different trapping sites.

After annealing the sample at $T > 45$ K, the radical concentration diminishes and the g_1 peak splits into four peaks which correspond to the hyperfinesplitting of ClO. The values of the g and A tensors are determined by comparing the experimental spectrum with computer simulated spectra. In a simple crystal field model these values are compared with molecular parameters of ClO deduced from gas phase spectra.

Zusammenfassung:

Im Hinblick auf eine mögliche Anwendung für den Nachweis von ClO in der Stratosphäre wird die Matrixisolation von ClO in einer CO₂-Matrix diskutiert. Im Vordergrund steht die Identifikation und Interpretation des bisher unbekannten ESR-Spektrums von matrixisoliertem ClO.

Nach dem Ausfrieren von ClO in einer CO₂-Matrix bei 10 K wird ein stark anisotropes ESR-Spektrum beobachtet, das dem ClO zugeordnet werden kann. Die Form und die g-Werte des Spektrums sind charakteristisch für einen $^2\Pi_{3/2}$ -Grundzustand. Schwächere Strukturen auf dem Spektrum können dem ClO auf verschiedenen Einbauplätzen zugeordnet werden.

Nach einem Tempern der Probe bei $T > 45$ K nimmt die Radikalkonzentration ab und der g_1 -Peak spaltet in vier Peaks auf, die der Hyperfeinstrukturaufspaltung des ClO entsprechen. Die Werte der g- und A-Tensoren werden durch Vergleich der experimentellen, mit Computer simulierten Spektren bestimmt. In einem einfachen Kristallfeldmodell werden diese Werte mit Molekülparametern des ClO verglichen, die aus Gasphasen-Spektren abgeleitet werden.

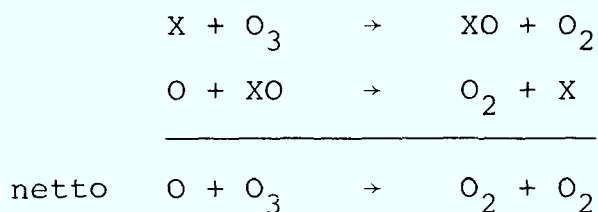
Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. ESR-Spektrum von matrixisolierten $^2\pi$ -Radikalen	7
3. Experiment	11
3.1. Kryostat	11
3.2. Strömungssystem	15
3.3. Probennahme	18
3.4. Verwendete Gase	21
3.4.1. He-Trägergas und Cl_2	21
3.4.2. Matrixgas	22
3.4.3. Ozon	22
3.4.4. ClO_2	23
4. ESR-Messungen	24
4.1. Quantitative ESR-Messungen	25
4.2. ClO -Gasphasenspektrum	27
4.3. Cl -Gasphasenspektrum	31
4.4. Matrixsignal	32
5. Resultate	35
5.1. Ausfrieren von ClO in einer CO_2 -Matrix	35
5.2. Ausfrieren von Cl	42
5.3. Tempern der Probe	45
5.4. Ausfrieren bei höheren Temperaturen	53
6. Diskussion der Ergebnisse	57
6.1. Simulation des Spektrums	58
6.2. Simulation der Hyperfeinstruktur	63

	Seite
6.3. Vergleich mit Molekülparametern	67
6.3.1. g-Tensor	67
6.3.2. A-Tensor	72
6.4. Verschiedene Einbaustellen	77
6.5. Diffusionseffekte	84
6.6. OClO-Signal	87
6.7. Anwendbarkeit für den ClO-Nachweis	91
7. Anhang: Überblick über die ClO-Proben	93
Literaturverzeichnis	98

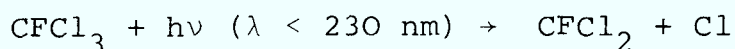
1. Einleitung

Chemische Radikale wie NO, NO₂, OH, HO₂, Cl und ClO spielen eine bedeutende Rolle in der Chemie der Atmosphäre. Obwohl ihre Konzentration aufgrund ihrer hohen Reaktivität sehr niedrig ist, bestimmen diese Radikale viele Abbaumechanismen von atmosphärischen Spurengasen. So läuft die Ozondestruktion, die im Gleichgewicht mit der Ozonproduktion steht, in der Stratosphäre größtenteils über katalytische Zyklen, für die sich folgendes Schema schreiben läßt:



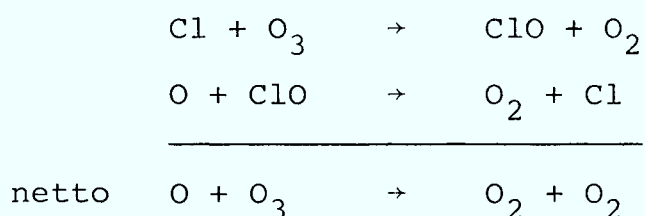
Dabei steht X für Radikale wie NO, H, OH und Cl. Die Reaktion $O + O_3$ tritt auch in einem direkten Schritt auf.

1974 wiesen Molina und Rowland [1] darauf hin, daß Chlorfluor-methane (CFC1₃, CF₂Cl₂ ; abgekürzt CFM) als Quelle von Chlor in der Stratosphäre auftreten. CFM, die industriell als Treibgas für Sprühdosen und Kältemittel in Kühl- und Klimaanlage hergestellt werden, werden in der Troposphäre nicht abgebaut, gelangen durch Transport in die Stratosphäre und werden dort durch die in diesen Höhen noch auftretende kurzwellige UV-Strahlung photolysiert.



Die dabei freigesetzten Chloratome tragen in dem katalytischen

Zyklus zur Ozonreduktion bei



Dieser Zyklus wird mehrfach durchlaufen bevor die reaktiven Chlorkomponenten Cl und ClO in stabile Komponenten übergeführt werden, z.B. in der Reaktion von Chloratomen mit Methan $\text{Cl} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HCl}$.

Bei der heutigen industriellen Produktion von Chlorfluormethanen liegen diese anthropogenen Chlorquellen bereits höher als natürliche. Es ist so ein direkter Einfluß des Menschen auf die Ozonkonzentration in der Stratosphäre, deren Bedeutung in der Absorption biologisch schädlicher UV-Strahlung liegt, gegeben.

Vorhersagen über eine eventuelle Ozonreduktion durch die CFM beruhen auf Modellrechnungen, in denen die chemischen und dynamischen Abläufe in der Atmosphäre simuliert werden. Korrekturen in kritischen Reaktionsparametern führten mehrfach zu starken Änderungen in der Modellvorhersage über die Stärke des möglichen Abbaus [2].

Die Messungen der Konzentrationen atmosphärischer Spurengase, ihrer Verteilung mit der Höhe und ihrer zeitlichen Variationen stellen im Prinzip eine Test- und Bestätigungsmöglichkeit der Modellvorstellung dar. Es ist einerseits wichtig, die Verteilung der stabilen Spurenstoffe zu kennen; hier liegen um-

fangreiche Messungen vor, die den Transport der CFM in die Stratosphäre und ihren Abbau dort zeigen [3]. Sehr wichtig ist es aber auch, die an dem Abbauprozess direkt beteiligten Radikale zu kennen. Im Zusammenhang mit dem CFM-Problem ist insbesondere die Konzentration des ClO wichtig, da die Reaktion $O + ClO \rightarrow Cl + O_2$ aufgrund der geringen O-Atom-Konzentration ratenbestimmend ist für den chlorkatalysierten Ozonabbau.

Höhenprofile von Cl und ClO wurden in situ von Anderson und Mitarbeitern [4, 5] mit Resonanzfluoreszenzmethode gemessen. Die ClO-Konzentrationen der verschiedenen Profile streuen zwar stark, das mittlere Profil liegt aber im modellmäßig erwarteten Bereich. Allerdings zeigt ein Profil sehr hohe Konzentrationen, die theoretisch nicht erklärbar sind. Seit kurzem liegen auch erste Ergebnisse mit Fernerkundungsmethoden vor. Menzies [6] bestimmte das ClO-Profil durch Beobachtung der IR-Absorption von ClO im Sonnenspektrum mit einem Laser-Heterodyne-Radiometer. Das Höhenprofil liegt über den erwarteten Profilen. Waters et al. [7] und de Zafra et al. [8] beobachteten die Mikrowellenemission von ClO, aus ihren Messungen schließen sie auf niedrigere ClO-Konzentrationen, die eher mit dem Modell übereinstimmen.

Die bisherigen Messungen von Cl und ClO bestätigen das Ablaufen des chlorkatalytischen Zyklus. Es wird aber, wie auch aus Messungen anderer Radikale [9], deutlich, daß eine hohe Variationsbreite zwischen einzelnen Meßflügen den aufschlußreichen Ver-

gleich mit den Modellen, die eine mittlere Verteilung berechnen, verhindert. Für diesen Vergleich ist einerseits eine breite Datenbasis erforderlich, wobei Messungen mit verschiedenen Methoden teilweise gleichzeitig durchgeführt werden sollten, um einen systematischen Fehler der einzelnen Meßmethoden besser abschätzen zu können. Wegen der starken Koppelung verschiedener Radikalspezies und des schnellen Einstellens der Gleichgewichte untereinander ist es andererseits besonders aufschlußreich, möglichst viele korrelierte Substanzen gleichzeitig zu messen. Aus der gleichzeitigen Bestimmung der Radikale NO_2 , HO_2 und ClO kann z.B. die Ozondestruktion durch die Radikalzyklen direkt bestimmt werden [10].

Ein Ansatz zur Messung freier Radikale in der Atmosphäre, der die gleichzeitige Erfassung mehrerer Radikale in Aussicht stellt, ist der ESR-Nachweis matrixisolierter Radikale. Mit dieser Methode wurden bisher NO_2 , HO_2 und RO_2 -Messungen in der Troposphäre und Stratosphäre erfolgreich durchgeführt [11]. Eine Erweiterung dieser Methode auch auf die Messung von ClO stellt zum einen eine weitere unabhängige in-situ-Methode zum ClO -Nachweis in der Stratosphäre dar, mit der zudem auch noch gleichzeitig die beiden anderen die katalytische Ozondestruktion bestimmenden Radikale, NO_2 und HO_2 , gemessen werden können.

Bei der Technik der Matrixisolation, die im Labor vielfach zur Radikal-Untersuchung angewendet wurde und wird [12,13], werden die Radikale in einem Überschuß von einer chemisch

inerten Matrixsubstanz ausgefroren. Ist der Überschuß groß genug, so daß eine räumliche Trennung der Radikale erreicht wird, und ist die Temperatur der Matrix tief genug, um die Diffusion der Radikale zu verhindern, so lassen sich die Radikale auf diese Weise anreichern und auf lange Zeit stabilisieren.

Ausgangspunkt bei der Konzeption dieser Methode für atmosphärische Probennahme war die Überlegung, bei Temperaturen von 66 - 77 K auszufrieren, Temperaturen, die mit flüssigem Stickstoff zu erreichen sind. Bei diesen Temperaturen werden die Luftbestandteile CO_2 und H_2O und auch Spurenstoffe wie die Radikale ausgefroren, nicht aber die Hauptbestandteile der Luft N_2 , O_2 und Ar. Man erhält so eine höhere Anreicherung der Radikale in der Matrix. Hinzu kommt auch die einfache Handhabung und leichte Verfügbarkeit von flüssigem Stickstoff; ein Punkt, der für den Einsatz der Methode in Feldexperimenten von Vorteil ist.

Für den Nachweis der matrixisolierten Radikale eignet sich von den bekannten spektroskopischen Methoden am besten die Elektronen Spin Resonanz (ESR) Spektroskopie. Mit dieser Technik wird spezifisch die paramagnetische Eigenschaft der Radikale zum Nachweis ausgenützt. Zudem ist die ESR-Technik sehr geeignet für den quantitativen Nachweis von Radikalen.

ESR-Spektren von NO_2 , HO_2 und RO_2 , der Radikale, die bisher mit der Matrixisolation in der Atmosphäre nachgewiesen werden können, sind seit langem für verschiedene Matrixsubstanzen bekannt, z.B. [13,14,15] und Zitate hierin. Das ESR-Spektrum

von ClO dagegen war in einer molekularen Matrix bisher nicht bekannt.

Bevor ein Nachweis von ClO in der Stratosphäre mit Matrix-isolation und ESR-Nachweis möglich ist, muß also das ESR-Spektrum von ClO in einer geeigneten Matrix in Laborexperimenten ermittelt werden. Ausgangspunkt für die Untersuchungen war es, CO₂ als Matrixsubstanz zu verwenden, da sich CO₂ aufgrund seines konstanten Mischungsverhältnisses von 330 ppm* bis in 80 km Höhe als natürlich in der Atmosphäre vorhandenes Matrixgas anbietet. Bei einem erwarteten ClO-Mischungsverhältnis von ≤ 1 ppb* ist das Verhältnis CO₂ : ClO bei weitem hoch genug für eine räumliche Trennung der Radikale in der Matrix.

Die primäre Frage bei der vorliegenden Arbeit ist, ob sich ClO in einer molekularen Matrix wie CO₂ mit ESR-Spektroskopie nachweisen und zuordnen läßt. Daran schließt sich die Frage an, inwieweit ClO unter den Bedingungen stabilisiert werden kann, die bei Feldexperimenten angewandt werden sollen. Ferner ist zu überlegen, ob empfindlich genug gemessen werden kann, um Spinkonzentrationen, wie sie in atmosphärischen Proben erwartet werden, nachzuweisen.

Im folgenden Kapitel soll kurz auf die Form des zu erwartenden Spektrums von ClO - eines Radikals mit einem ²Π-Grundzustand - in der Matrix eingegangen werden.

* ppm = part per million bedeutet ein Mischungsverhältnis von 10⁻⁶
ppb = part per billion bedeutet ein Mischungsverhältnis von 10⁻⁹

2. ESR-Spektrum von matrixisolierten $^2\pi$ -Radikalen

Während das ESR-Spektrum von ClO in der Gasphase wohl bekannt ist und gut beobachtet werden kann, war das ESR-Spektrum von ClO in einer molekularen Matrix noch nicht beobachtet worden. Ein ursprünglich dem ClO zugeordnetes ESR-Spektrum, wie es z.B. bei der Photolyse von ClO_2 in fester H_2SO_4 beobachtet wurde [16], wurde später [17] bei genauerer Analyse dem ClOO-Radikal zugeordnet. 1976 interpretierte eine russische Gruppe ein ESR-Spektrum, das nach UV-Bestrahlung eines KClO_3 -Einkristalls auftrat, als ClO-Spektrum; es wurde allerdings keine genauere Analyse des Spektrums gegeben [18].

Der Unterschied zwischen dem Radikal in der Gasphase und dem matrixisolierten Radikal besteht darin, daß bei letzterem eine freie Rotation durch das umgebende Kristallfeld verhindert wird. Zudem wird durch die Wechselwirkung mit dem Kristallfeld auch der Bahndrehimpuls des Elektrons meist weitgehend gelöscht.

Das ESR-Spektrum eines Radikals in einer Matrix läßt sich in guter Näherung durch einen effektiven Hamiltonoperator beschreiben [19]

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = \mu_B \cdot \vec{H}(\tilde{g})\vec{S} + \vec{I}(\tilde{A})\vec{S}$$

μ_B ist das Bohrsche Magneton, $\vec{S}$ ist der Elektronenspin, $\vec{H}$ ist das Magnetfeld, $\vec{I}$ ist der Kernspin, $(\tilde{g})$ ist der spektroskopische Aufspaltungstensor oder kurz g-Tensor, und $(\tilde{A})$ ist der Hyperfeinstrukturtensor. Die Hauptachsenterme der Tensoren seien g_x , g_y und g_z und A_x , A_y und A_z .

In erster Näherung ist die Resonanzbedingung für diesen Hamiltonoperator gegeben durch

$$h \cdot \nu = \mu_B \cdot g(\theta, \phi) \cdot H + A(\theta, \phi) \cdot m_I$$

h ist das Plancksche Wirkungsquantum, ν ist die Frequenz des Übergangs, m_I ist die Orientierungsquantenzahl des Kernspins, und H ist die Stärke des Magnetfeldes. Zur Abhängigkeit des g - und A -Parameters von der Orientierung zwischen Molekülachsensystem und Magnetfeld und den Hauptachsentermen der g - und A -Tensoren siehe Kapitel 6.1..

Der Grundzustand von Radikalen wie OH, NO, O_2^- und dem hier behandelten ClO ist in der Gasphase ein $^2\Pi$ -Zustand: Das ungepaarte Elektron hat einen Bahndrehimpuls um die Molekülachse (z -Achse).

In einer Matrix wird der Bahndrehimpuls des Elektrons nicht ganz gelöscht. Zwar wird die Entartung der π_x und π_y Niveaus im Kristallfeld zunächst aufgehoben, aber die beiden Zustände liegen noch so dicht beieinander, daß sie durch Spin-Bahnkopplung wieder gemischt werden können. Der resultierende Bahndrehimpulsanteil kann zu einer starken Abweichung der g -Faktoren von g_e , dem g -Wert des freien Elektrons, und zu einer starken Anisotropie führen. Aufgrund der Symmetrie des Moleküls wird im wesentlichen ein zylindersymmetrischer g -Tensor erwartet mit $g_z = g_{||}$, dem g -Wert parallel zur Molekülachse, und $g_x = g_y = g_{\perp}$, dem g -Wert senkrecht zur Molekülachse.

Durch die starke Wechselwirkung zwischen der Matrix und dem Drehimpuls des Elektrons kann die Spin-Gitter-Relaxationszeit unter Umständen sehr kurz werden, was zu einer Verbreiterung

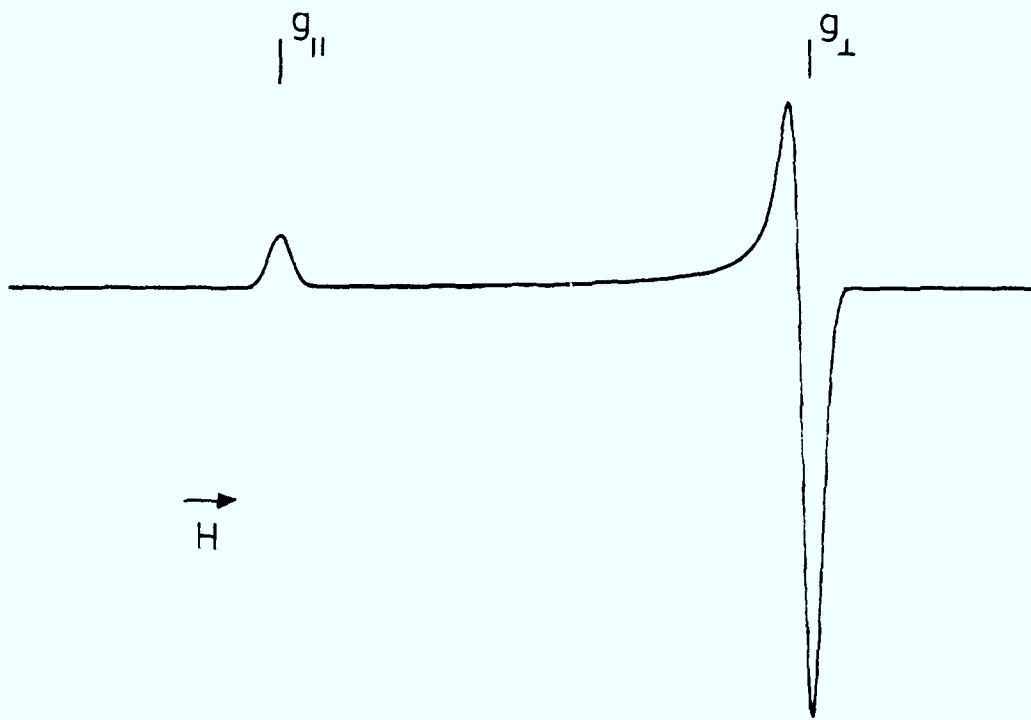


Abb. 1 Das Pulverspektrum eines Radikals mit zylindersymmetrischen g -Tensor zeigt charakteristische Linien bei $g_{||}$ und $g_{\perp}$.

der Linien im ESR-Spektrum führen kann. Im Fall des ClO führten Eachus et al. [17] dies als Grund für das Nicht-Beobachten des ClO-Spektrums in H_2SO_4 an.

Abb. 1 zeigt die erste Ableitung des Spektrums, das man bei einem $^2\pi$ -Radikal mit einem zylindersymmetrischen g-Tensor in einer ausgefrorenen Matrix erwartet. Es ist ein sogenanntes Pulverspektrum, das die Mittelung über alle möglichen Orientierungen zwischen Molekülachse und äußerem Magnetfeld darstellt [20,21]. Das Spektrum ist charakterisiert durch Strukturen bei $g_{\parallel}$ und $g_{\perp}$. Die Hyperfeinstruktur wurde bei dieser Darstellung vernachlässigt. Sie kann zu einer zusätzlichen Aufspaltung der Strukturen bei $g_{\parallel}$ und $g_{\perp}$ führen.

Während bisher keine ESR-Spektren von ClO in einer molekularen Matrix beobachtet wurden, sind Spektren anderer $^2\pi$ -Radikale wie NO, OH und O_2^- in verschiedenen Matrixsubstanzen [22,23] oder an Oberflächen adsorbiert [24] bekannt. Diese Ergebnisse zeigen, daß die Anisotropie der g-Faktoren wie erwartet stark von dem Matrixmaterial abhängt.

Diese Ergebnisse zeigen ferner, daß die Nachweisempfindlichkeit für ein $^2\pi$ -Radikal in den meisten Matrizen aufgrund der hohen Anisotropie geringer sein wird als für Radikale wie NO_2 und HO_2 . Diese Nachweisempfindlichkeit könnte jedoch ausreichen für Radikalkonzentrationen, wie sie für ClO in atmosphärischen Proben erwartet werden.

3. Experiment

Bei den in dieser Arbeit beschriebenen Versuchen werden ClO-Radikale in einem Strömungssystem gebildet und mit dem Matrixgas CO₂ gemischt. Durch eine Düse wird ein Teil des Gasgemisches extrahiert und auf einem Kühlfinger ausgefroren.

Versuche des Infrarot-Nachweises [25] von matrix-isoliertem ClO haben gezeigt, daß sich ClO aus der Gasphase ausfrieren läßt, aber diese Versuche zeigten auch deutlich, daß ClO sehr leicht in der Matrix dimerisiert. Um bei der Suche nach dem unbekannten ClO-ESR-Spektrum eine ausreichende Isolation sicherzustellen, d.h. um eine Diffusion und Dimerisation des ClO während des Ausfrierens zu vermeiden, wird zunächst bei Temperaturen bis 10 K ausgefroren. Bei diesen Temperaturen sollte die Matrixbildung des CO₂ schnell genug sein, um eine gute Isolation der ClO-Radikale zu erreichen. Das Diffusionsverhalten wird dann durch kontrolliertes Erwärmen der Probe, aber auch durch Ausfrieren bei höheren Temperaturen untersucht.

3.1. Kryostat

Zur Kühlung im Temperaturbereich von 10 K bis 77 K wird ein closed-cycle Refrigerator des Typs CSW-208 L der Firma Air Products verwendet (Kühlleistung bei 20 K ist mit 10 Watt angegeben).

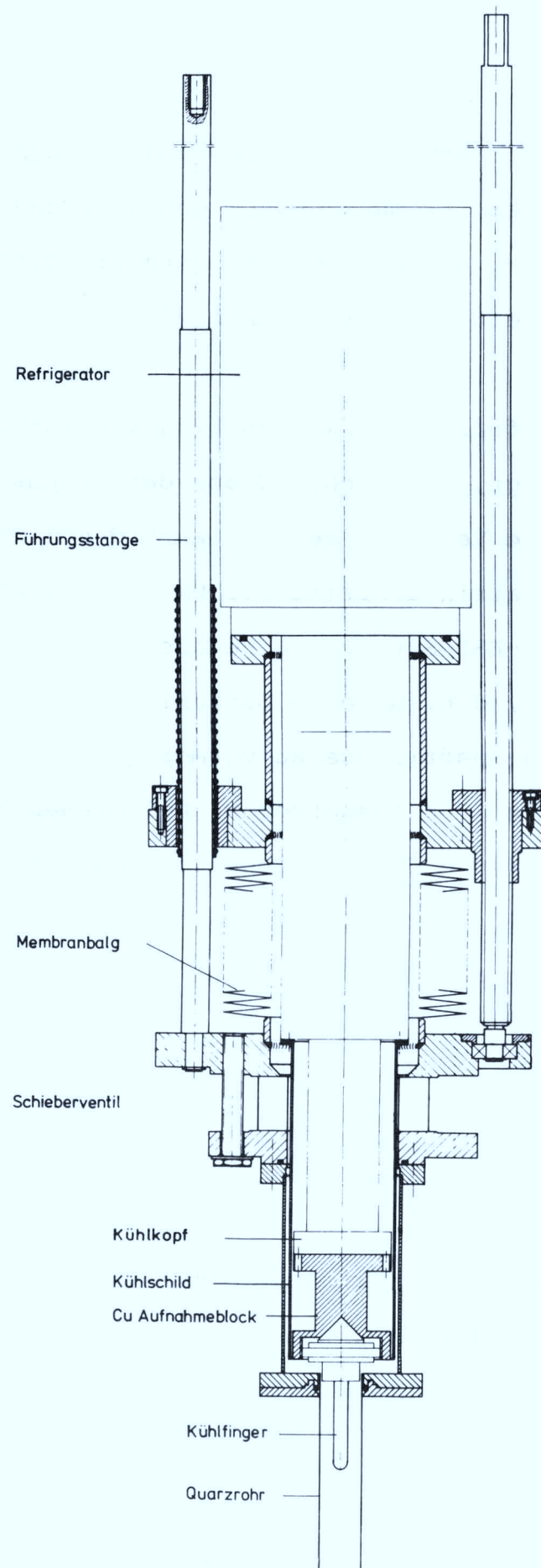


Abb. 2 Kryostatenhalterung

Das konisch zulaufende Ende eines vergoldeten Kühlfingers aus OFHC-Kupfer wird durch eine große V2A-Schraube in die passende Vertiefung eines Kupferblockes gepreßt, der am Kühlkopf des Refrigerators befestigt ist (Abb. 2).

Abb. 3 zeigt ein Schnittbild des Kühlfingers. Der Probenteil des Fingers hat eine Länge von 50 mm bei einem Durchmesser von 8 mm. Durch eine Bohrung ($d = 1,5 \text{ mm}$), die bis 1,5 mm an die Fingerspitze reicht, ist ein Thermoelement (Chromel gegen Gold mit 0,07 at % Eisen) eingesetzt. Als Referenzpunkt bei der Temperaturmessung dient ein Thermoelement in flüssigem Stickstoff.

An der 1. Stufe des Refrigerators ($T = 77 \text{ K}$) ist ein Kühlschild aus Kupfer angebracht, das bis zum Ende des Aufnahmeblocks reicht.

Bei einwandfreiem Arbeiten des Refrigerators werden Temperaturen von $T = 9(\pm 1) \text{ K}$ erreicht. Während des Ausfrierens steigt die Temperatur, durch die Wärmebelastung, verursacht durch einen He-Restgasdruck von einigen 10^{-2} mbar , bis auf 12 K an.

Höhere Kühlfingertemperaturen werden durch definiertes Gegenheizen eingestellt. Es ist somit möglich, nach Einfrieren der Probe bei 12 K ihr Verhalten bei höheren Temperaturen zu untersuchen. Zur Temperaturregelung wird ein Controller des Typs ADP von Air Products verwendet. Als Referenzpunkt für die Temperaturregelung dient ein Thermoelement, das an dem Kupfer-Aufnahmeblock befestigt ist.

Der Refrigerator läßt sich im Vakuumbehälter durch eine Spindel vertikal verschieben, wobei zwei Führungsstangen zur Stabilisierung dienen und ein Membranbalg die variable Distanz

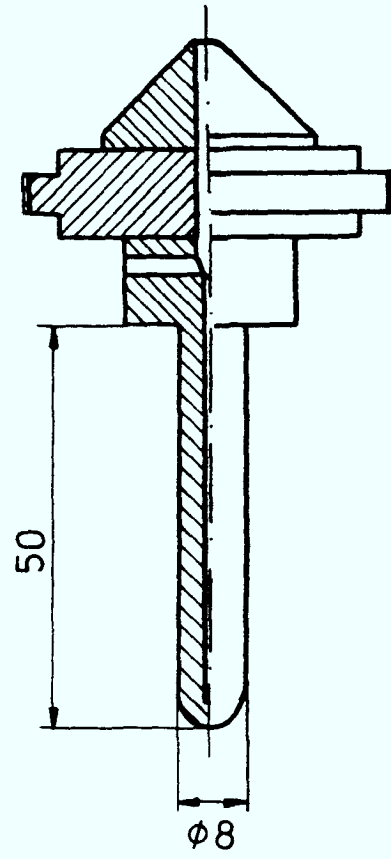


Abb. 3 Halbschnitt des Kühlfingers

überbrückt. Die Positionierung und Optimierung der Stellung des Kühlfingers in der Cavity, dem Hohlraumresonator des ESR-Spektrometers, erfolgt durch drei Arretierungsschrauben.

Die Rezipientenkammer des Refrigerators ist durch ein Schieberventil vom Strömungssystem getrennt. Beim Einkühlen des Probenfingers kann das Strömungssystem konditioniert werden, und es können Gasphasen-ESR-Spektren aufgenommen werden.

3.2. Strömungssystem

Die ClO-Radikale werden in einem Strömungssystem erzeugt, ein Verfahren, das bei der Untersuchung der Kinetik von Gasphasenreaktionen häufig benutzt wird. Ist die Flußgeschwindigkeit in dem Strömungssystem hoch genug, so kann ein Verlust der Radikale durch heterogene Rekombination an den Wänden des Systems klein gehalten werden. Auf die verwendeten Reaktionen zur ClO-Bildung wird im folgenden Kapitel näher eingegangen.

Die Form des Strömungssystems, das bei der vorliegenden Arbeit verwendet wurde, ist dadurch bestimmt, daß ein Teil des Gasstroms zum Ausfrieren durch eine Düse extrahiert werden soll; es läßt sich so eine kleine Anströmrates auf den Finger erreichen. Weiter soll sich die Gasphasenkonzentration von ClO ESR-spektroskopisch quantitativ beobachten lassen, aber es soll auch die ausgefrorene Probe mit ein und derselben ESR-Cavity gemessen werden. Dies wird dadurch erreicht, daß durch Verschieben des Strömungssystems sowohl der Bereich vor der

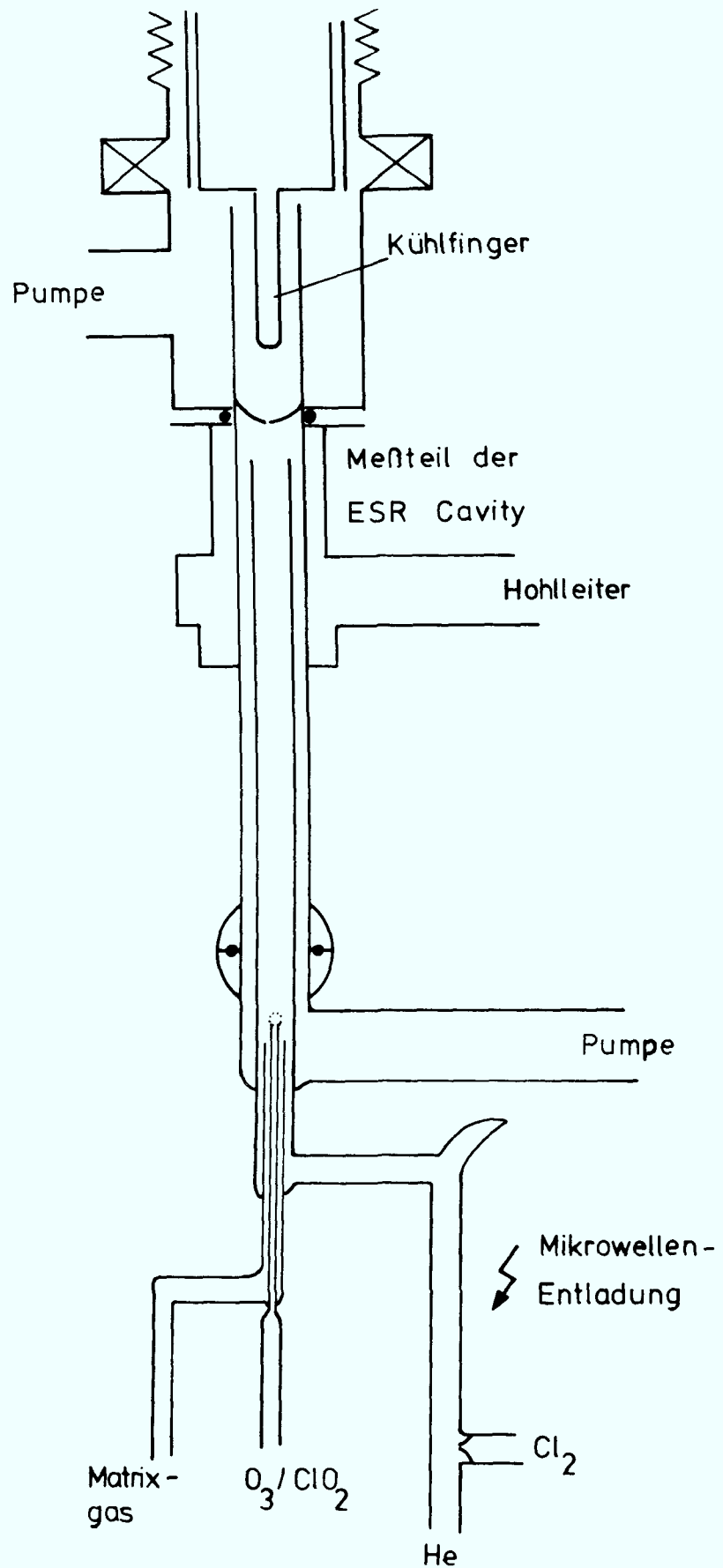


Abb. 4 Schematischer Aufbau der Ausfrieranordnung

Düse, zur Messung der Gasphasenkonzentration, als auch der Bereich hinter der Düse, zur Messung der ausgefrorenen Probe, in den Meßteil der Cavity gebracht werden kann.

Der Gasfluß im verschiebbaren Strömungssystem wird durch das Verwenden zweier konzentrischer Rohre erreicht (Siehe hierzu Abb. 4). Der Gasstrom gelangt von der Mischzone, in der die Radikale gebildet werden, durch das innere Rohr zur Düse und wird nach außen hin abgepumpt.

Das Strömungssystem ist aus Quarzglas gefertigt. Die Innendurchmesser der konzentrischen Rohre betragen 14 mm bzw. 23 mm bei einer Wandstärke von 1 mm. Das äußere Rohr mit der Düse ist abnehmbar. Die Verbindung der Glasteile erfolgt durch einen O-Ring-gedichteten Kugelschliff. Bei guter Zentrierung der beiden Rohre nimmt die Güte Q der Cavity gegenüber der leeren Cavity nicht mehr sehr stark ab ($Q \sim 5500$ bei 2 Quarzrohren gegenüber $Q \sim 7200$ bei dem äußeren Quarzrohr allein). Die Düsenöffnung beträgt ungefähr 0,3 mm. Die Düse befindet sich ungefähr 10 mm über dem Rand des inneren Rohres.

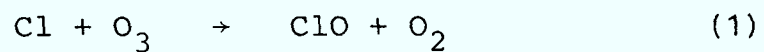
Die Verschiebung des Strömungssystems bezüglich der Cavity erfolgt durch eine Schraube mit Innen- und Außengewinde, durch die sich zwei Zylinder gegeneinander verschieben lassen. Der maximale Verschiebeweg beträgt 80 mm.

Das Strömungssystem ist durch einen O-Ring beweglich gegen die Vakuumkammer des Refrigerators abgedichtet. Die Höhe der Verschiebung kann durch ein Vakuumfenster beobachtet werden, durch das sich auch die Stellung des Kühlfingers bezüglich der Düse und nach dem Ausfrieren die Belegung des Kühlfingers mit dem Matrixgas beobachten läßt.

Für das Strömungssystem vor der Düse wird eine Sperrschieberpumpe (Typ E 150 von Leybold-Heraeus) verwendet. Der Raum hinter der Düse wird mit einer Quecksilberdiffusionspumpe (Typ Hg 12, Leybold-Heraeus) in Verbindung mit einer Flüssig-Stickstoff-Kühlfalle evakuiert.

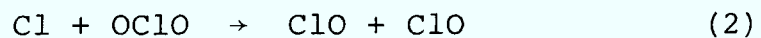
3.3. Probennahme

Die Bildung der ClO-Moleküle erfolgt in der Reaktion von Chloratomen mit Ozon



$$K_1 = 1.2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{Molek.}^{-1} \text{sec}^{-1} \text{ bei } T = 298 \text{ K} \quad [26].$$

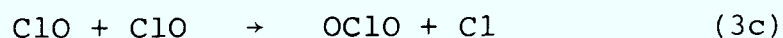
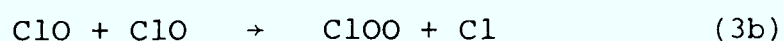
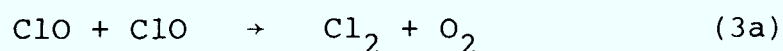
oder alternativ mit Chlordioxid



$$K_2 = 6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{Molek.}^{-1} \text{sec}^{-1} \text{ bei } T = 298 \text{ K} \quad [26].$$

Die Chloratome werden hierbei in einer Mikrowellenentladung ($\nu = 2450 \text{ MHz}$, $P = 20\text{-}50 \text{ W}$) erzeugt. Als Trägergas wird Helium verwendet. O_3 oder OClO werden durch eine Mischdüse zugegeben. In der Nähe der Mischzone erfolgt auch die CO_2 -Zugabe (s. Abb.4). Die Flußgeschwindigkeiten im inneren Rohr wurden zwischen $v = 20 \text{ m/sec}$ und $v = 5 \text{ m/sec}$ variiert. Bei einer Reaktionsstrecke von 36 cm liegt die Reaktionszeit somit zwischen $t = 1,8 \times 10^{-2} \text{ sec}$ und $t = 7,2 \times 10^{-2} \text{ sec}$. Die Reaktionszeit

ist bei den verwendeten Ausgangskonzentrationen von Cl-Atomen und O_3 bzw. $OCIO$ ausreichend lang für die ClO -Bildung in den beiden schnellen Reaktionen (1) und (2). Andererseits ist sie kurz genug, um die Abbaureaktionen von ClO klein zu halten. Die Reaktion von ClO mit Ozon ist zu langsam ($K < 1 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ Molek.}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ [26]) um einen Effekt zu zeigen. Der wesentliche Abbauweg von ClO ist die Reaktion mit sich selbst



$$K_3 \approx 2-1 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ Molek.}^{-1} \text{ sec}^{-1} \text{ [26,71].}$$

Bei dieser Reaktionsgeschwindigkeit ist der Abbau des ClO im Strömungssystem geringfügig. Diese Reaktionen machen sich aber durch das Auftreten der weiteren Radikalspezies $OCIO$ und $ClOO$ bemerkbar, deren Spektren in einer Matrix leicht beobachtbar sind. Während die entstehende $OCIO$ -Konzentration, bei einem Überschuß von Ozon gegenüber der Cl -Konzentration, hoch genug sein kann, um in der ausgefrorenen Probe nachgewiesen zu werden, ist die $ClOO$ -Gasphasenkonzentration sehr klein, da $ClOO$ rasch nach $ClOO \rightarrow Cl + O_2$ zerfällt [26].

Um die heterogene Rekombination hauptsächlich der Cl -Atome an der Wand kleinzuhalten, wurde das Strömungssystem durch Benetzen mit Phosphorsäure vergiftet.

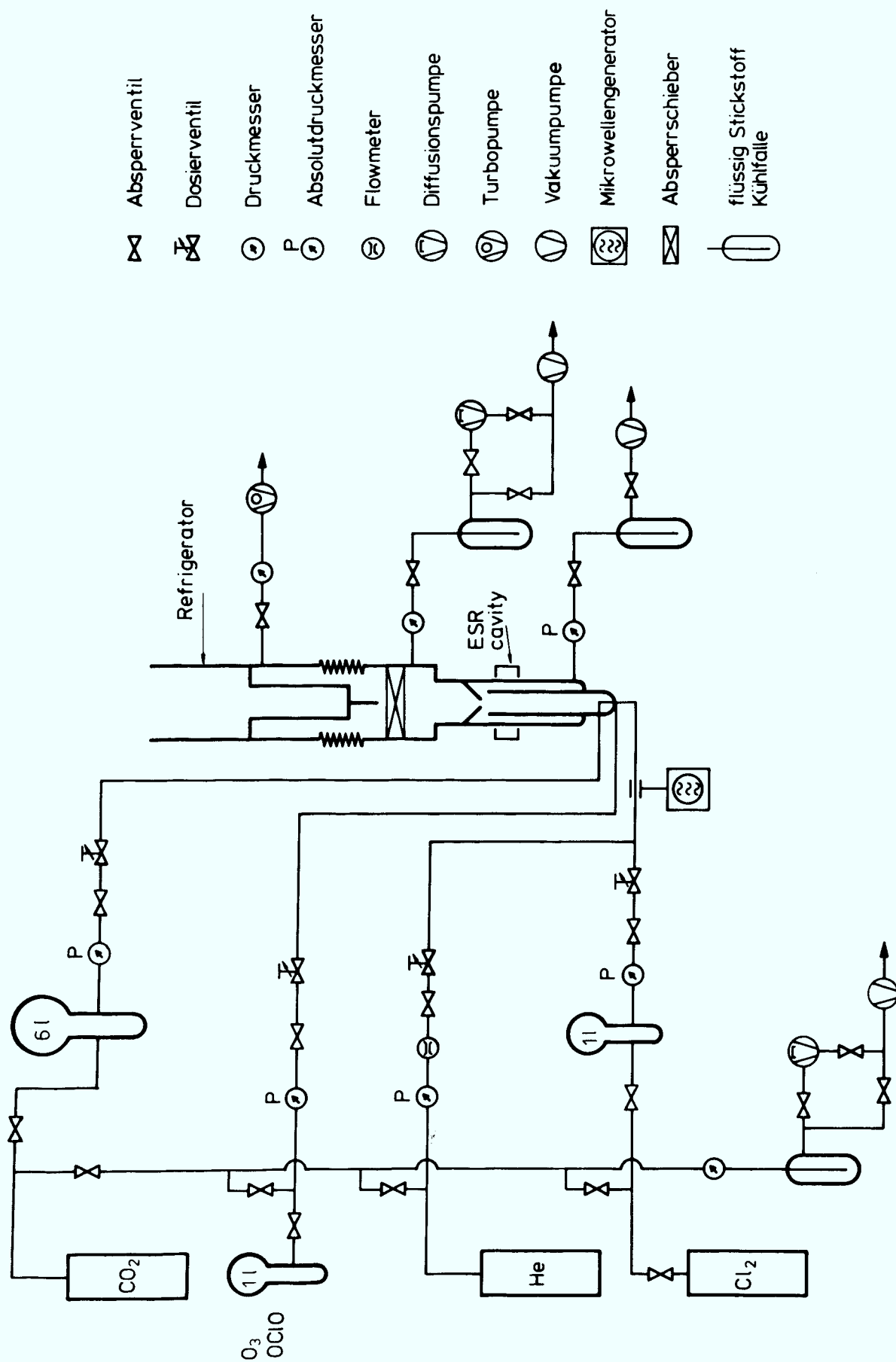


Abb. 5 Schematische Darstellung des Strömungssystems und der Gasanschlüsse

Die Anströmrate des Matrixgases auf den Kühlfinger ist bei einem Vordruck von 4 mbar und einem Verhältnis $\text{He}:\text{CO}_2 = 2:1$ 1 mmol/h. Beim Ausfrieren befindet sich die Kühlfingerspitze 2 cm hinter der Düse. Der Matrixbelag, der sich auf dem Kühlfinger niederschlägt, sieht leicht weißlich aus und ist auf der Kühlfingerspitze (1-2 cm) konzentriert.

Nach dem Ausfrieren wird die Düse heruntergezogen und die Kühlfingerspitze etwa 1,5 cm weit in die Cavity gefahren. Ein tieferes Einbringen der Probe in die Cavity bringt eine starke Erhöhung des Rauschpegels mit sich, da sich die Vibration des Refrigerators sehr stark überträgt.

Abb. 5 zeigt eine schematische Darstellung des Strömungssystems mit den Pumpen- und Gasanschlüssen.

3.4. Verwendete Gase

3.4.1. He-Trärgas und Cl_2

Als Trärgas wird He-Gas des Reinheitsgrades 99,9996 % von Messer/Griesheim verwendet. Der He-Fluß wird mit einem Hastings-Flow-Meter gemessen. Bei einem großen Teil der Versuche gelangte Luft durch ein Leck im He-Einlaßteil in das Trärgas und damit in die Mikrowellenentladung, was sich durch das Auftreten von NO_2 -Linien in der ausgefrorenen Probe bemerkbar machte.

Das Cl_2 -Gas wird in einen 1 l Kolben abgefüllt (~ 20 Torr). Der Cl_2 -Fluß kann durch den Druckabfall im Kolben verfolgt werden. Das Cl_2 -Gas kommt nur mit Glas- und Edelstahlteilen

in Berührung. Zur Vermeidung der Zersetzung des Pumpenöls wird das Cl_2 bei allen Pumpleitungen durch eine Flüssig-Stickstoff-Kühlfalle vom Gasstrom abgetrennt.

3.4.2. Matrixgas

CO_2 -Gas des Reinheitsgrades 99,5 % von Messer/Griesheim wird ohne weitere Reinigung verwendet. Der CO_2 -Fluß wird durch Druckabfall in einem 6 l Kolben bestimmt.

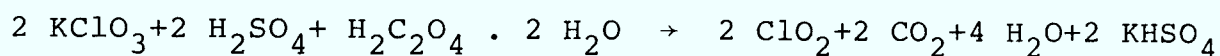
3.4.3. Ozon

Ozon wird in einer Mikrowellenentladung in reinem O_2 (5 Torr) an einem Strömungsrohr erzeugt und in einer Flüssig-Stickstoff-Kühlfalle direkt hinter der Entladungszone vom Gasstrom getrennt. Zur Aufbewahrung wird das O_3 auf Silica-Gel übergefroren und kann dann bei Flüssig-Stickstoff-Temperatur sicher aufbewahrt werden. Für die Versuche am Strömungssystem wird ein abgedunkelter 1 l Glaskolben jeweils mit 10 Torr O_3 gefüllt. Eine Zersetzung des Ozons im Glaskolben während der Versuche am Strömungssystem ist nach vorhergehender Passivierung des Glaskolbens mit Ozon klein. Ein Teil des Ozons wird allerdings in der Edelstahlzuleitung zum Strömungssystem (Edelstahlrohr und -wellschlauch von ungefähr 2 m Länge) zersetzt.

Die Flußrate des O_3 wird durch ein Dosierventil eingestellt und über den Druckabfall im Kolben bestimmt. Wegen der Zersetzung des Ozon in den Zuleitungen ist die Ozonkonzentration allerdings bei den Ausfrierversuchen meist recht ungenau bestimmt.

3.4.4. ClO_2

Zur Darstellung von ClO_2 wird die Reaktion von verdünnter Schwefelsäure mit KClO_3 bei Anwesenheit von Oxalsäure [27] verwendet. Das bei Anwesenheit von Oxalsäure entstehende CO_2 verdünnt das ClO_2 -Gas und setzt die Explosionsgefahr herab.



Auf eine Mischung von KClO_3 und Oxalsäure wird im Reaktionskolben gekühlte, verdünnte Schwefelsäure gegeben. Zum Reaktionsablauf wird der Reaktionskolben dann im Wasserdampfbad leicht erwärmt.

Die entstehende Gasmischung von ClO_2 , CO_2 und H_2O wird in einem Glas-Vakuumsystem über P_2O_5 getrocknet und das CO_2 und ClO_2 in einer Kühlfalle bei Flüssig-Stickstoff Temperatur gesammelt (Abb. 6). Der CO_2 -Anteil wird durch wiederholtes Abpumpen bei -90° bis -77°C erniedrigt. Das ClO_2 kann dann in einem Alkohol-Trockeneisbad problemlos über längere Zeit aufbewahrt werden.

Die Regulierung des ClO_2 -Flusses am Strömungssystem erfolgt ebenfalls über das Dosierventil des Einlaßteils.

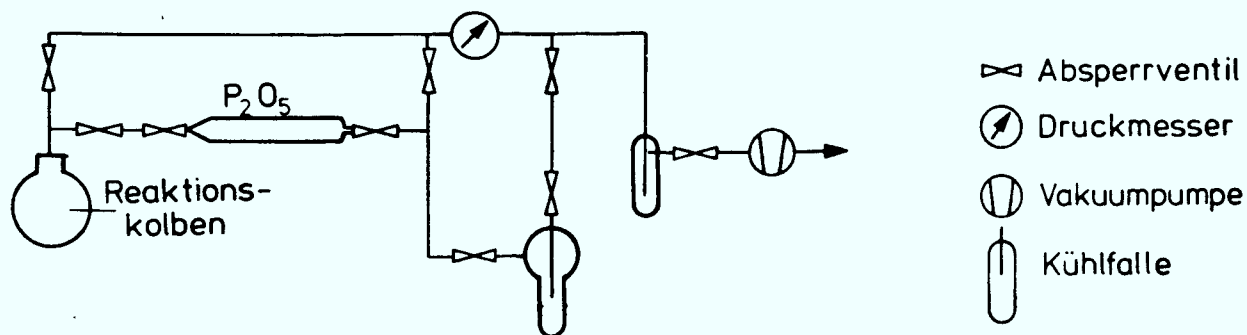


Abb. 6 Apparatur zur Herstellung von ClO_2

4. ESR-Messungen

Die ESR-Messungen werden an einem Varian X-Band Spektrometer der Century Serie mit 12"-Magnetten durchgeführt. Als Resonator wird eine zylindrische large access cavity des Typs TE_{01n} (Varian V 4535) verwendet.

Die Mikrowellenfrequenz (8800 - 9500 MHz) wird mit einem Frequenzzähler von Systron Donner gemessen. Zur Magnetfeldbestimmung steht ein NMR-Gaussmeter von AEG-Telefunken zur Verfügung.

Bei der Aufnahme des Spektrums wird das Magnetfeld variiert, die Mikrowellenfrequenz bleibt konstant. Das Magnetfeld wird mit 100 kHz moduliert und das ESR-Signal wird phasenempfindlich aufgenommen. Registriert wird dabei dann die 1. Ableitung der Absorptionskurve.

Eine höhere Empfindlichkeit des Nachweises wird durch die Mittelung mehrerer Spektren erreicht. Die ESR-Signale werden dazu auf einem Nicolet Vielkanalanalysator (1024 Kanäle) addiert und gespeichert, dessen Kanäle parallel zu dem Magnetfeld fortgeschaltet werden. Von dem Vielkanalanalysator werden die Daten auf einen HP 9830 Tischrechner übertragen, dort auf Magnetkassette abgespeichert und stehen dann der Auswertung zur Verfügung.

Die rechnerische Auswertung der Daten umfaßt die Möglichkeit der Subtraktion von Spektren, z.B. des Eigensignals des Kühlfingers, des Anpassens einer Geraden, zum Ausgleich einer Drift der Nulllinie, des Glättens mit einer Dreieckfunktion und schließlich der 2-fachen Integration des Spektrums zur Bestimmung der Radikalkonzentration.

4.1. Quantitative ESR-Messungen

Vor der Düse können ClO-Moleküle und Cl-Atome im Strömungssystem quantitativ mit der ESR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Eine relative Konzentrationsbestimmung erhält man durch Vergleich der jeweiligen Absorptionssignale bei den einzelnen Versuchen. Zur Absolutbestimmung der Radikalkonzentration wird die Absorption des interessierenden Radikals mit der Absorption eines stabilen Radikals bekannter Konzentration verglichen. Es wird so eine Berechnung von Apparaturkonstanten, wie z.B. der Verteilung des Mikrowellenfeldes über das Probenvolumen, umgangen [28].

Für Radikale, deren Spektren durch magnetische Dipolübergänge entstehen, in unserem Fall für die Cl-Atome, wird O₂ als Referenzgas verwendet.

Hat das Radikal ein elektrisches Dipolmoment, wie die 2-atomigen asymmetrischen Moleküle, so werden sowohl elektrische als auch magnetische Dipolübergänge beobachtet, wobei die Stärke der elektrischen Übergänge sehr viel größer ist. Es wird hier NO als Vergleichsgas verwendet.

Eine Zusammenstellung der ESR-Gasphasenspektren von Atomen und 2-atomigen Molekülen und den entsprechenden Eichfaktoren ist in einem Reviewartikel über die Verwendung der ESR-Spektroskopie zur quantitativen Bestimmung der Atom- und Radikalkonzentration von A. A. Westenberg gegeben [28].

Werden Proben- und Referenzspektrum bei verschiedenen Spektrometereinstellungen aufgenommen, so muß berücksichtigt werden, daß die Signalintensität I proportional ist zu SL , dem Signalverstärkerfaktor, MA , der Modulationsamplitude, Q , der Resonator-

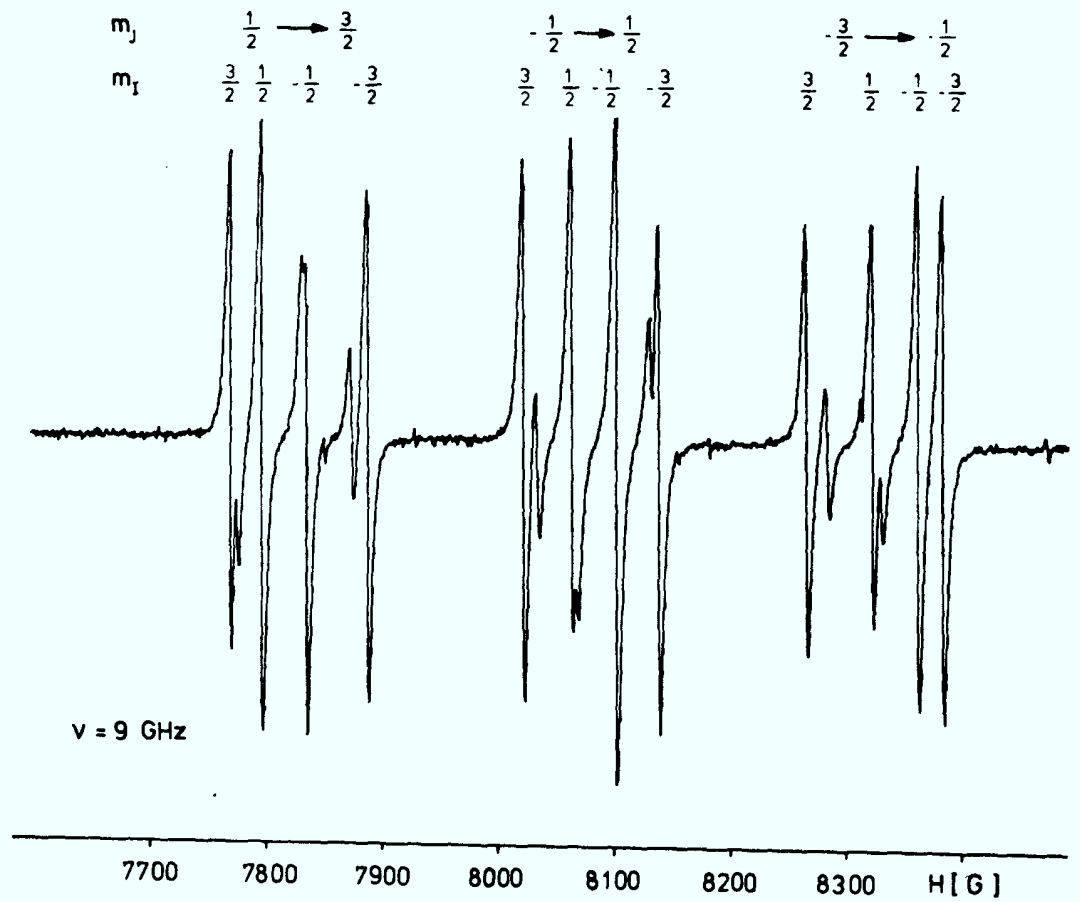


Abb. 7 ESR-Spektrum von ClO in der Gasphase mit einer schematischen Zuordnung der Übergänge. $p_{\text{tot}} = 0.6 \text{ mbar}$ (Trägergas He), $[\text{ClO}] = 9.4 \times 10^{14} \text{ Molek./cm}^3$.

güte und $\sqrt{P}$, der Wurzel aus der Mikrowellenleistung.

$$I \propto SL \cdot MA \cdot Q \cdot \sqrt{P}$$

Dabei muß beachtet werden, daß das Signal nicht bereits durch zu hohe Leistung abgesättigt ist.

Ein Maß für die Güte kann aus der Resonanzkurve der ESR Cavity abgelesen werden [29], $Q = \frac{\nu}{\Delta\nu}$, wobei ν die Resonanzfrequenz und $\Delta\nu$ die Halbwertsbreite der Resonanzkurve ist.

4.2. ClO-Gasphasenspektrum

Das ESR-Gasphasenspektrum des $^2\Pi_{3/2}$ -Grundzustandes des ClO wurde von Carrington et al. [30] analysiert. Das Spektrum (Abb. 7) ist charakterisiert durch 3 Gruppen mit jeweils 4 Linien bei einem Magnetfeld von ~ 8000 G bei einer Frequenz von 9 GHz, entsprechend einem Landé-Faktor $g = \frac{4}{5}$.

Die 3 Gruppen entsprechen den Übergängen mit $\Delta m_J = 1$, wobei J der Gesamtdrehimpuls des Moleküls ist, der sich aus Λ , der Projektion des Bahndrehimpulses auf die Kernverbindungsachse, Σ dem Spin-Drehimpuls und N dem Rotationsdrehimpuls zusammensetzt (beim hier beobachteten Grundzustand ist $\Lambda = 1$, $\Sigma = 1/2$ und $N = 0$). Die Aufspaltung der m_J -Übergänge rührt von der unterschiedlich starken Koppelung der m_J -Niveaus des Zustandes mit $J = \frac{3}{2}$ zum angeregten Zustand mit $J = \frac{5}{2}$ her. Die vier Linien in jeder Gruppe zeigen die Hyperfeinstrukturaufspaltung durch den Cl-Kern, mit dem Kernspin $I = \frac{3}{2}$. Der variierende Abstand der Hyperfeinstrukturlinien wird durch die Quadrupolwechsel-

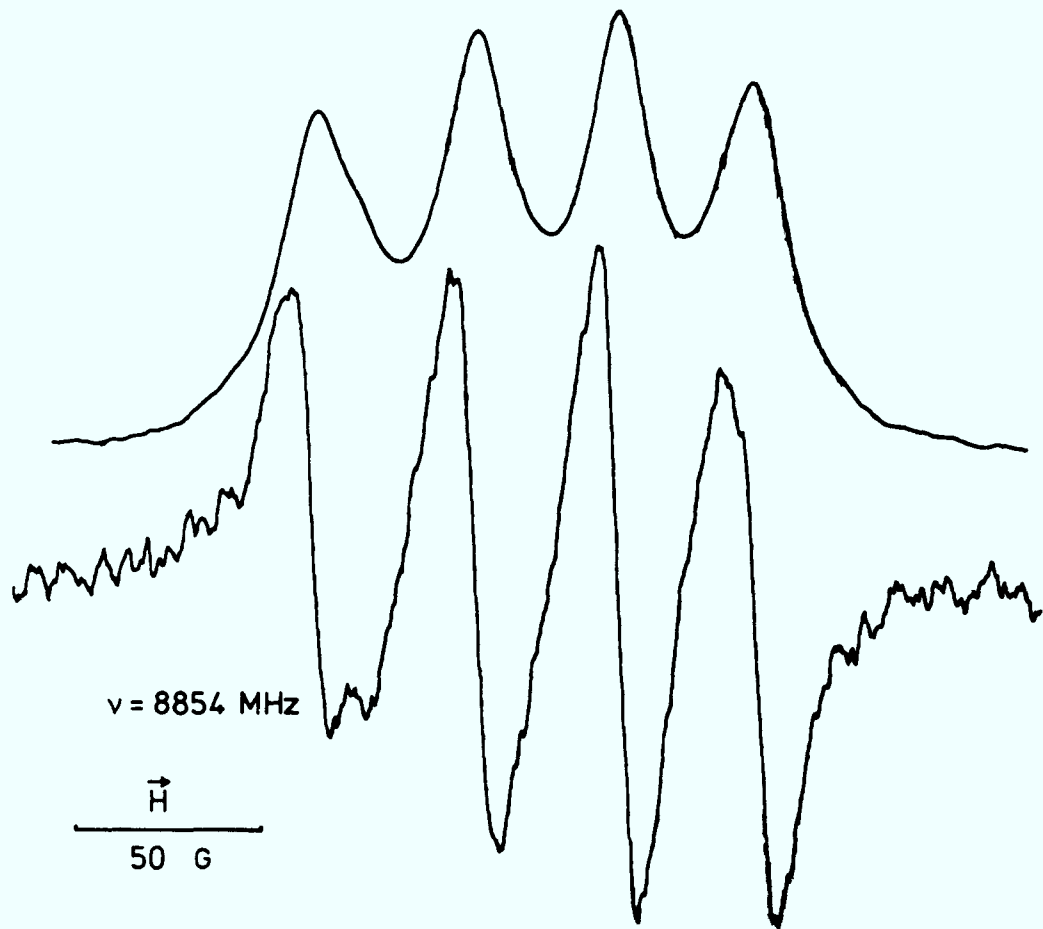


Abb. 8 Gasphasenspektrum von ClO ($m_J = -1/2 \rightarrow m_J = 1/2$) unter Ausfrierbedingungen. $p_{\text{tot}} = 4 \text{ mbar}$ ($p_{\text{He}} = 2.7 \text{ mbar}$; $p_{\text{CO}_2} = 1.3 \text{ mbar}$), $[\text{ClO}] = 1.6 \times 10^{13} \text{ Molek/cm}^3$. Es ist sowohl das differentielle Spektrum aufgetragen (untere Kurve), als auch die Integration hiervon (obere Kurve).

wirkung bewirkt. Neben den Linien des ^{35}Cl sieht man auch die Linien des zweiten natürlichen Chlorisotops ^{37}Cl (das Isotopenverhältnis $^{35}\text{Cl}:^{37}\text{Cl} = 3:1$). Das kernmagnetische Moment des ^{37}Cl ist kleiner als das des ^{35}Cl , was die kleinere Hyperfeinstrukturaufspaltung erklärt.

Weiter hinten werden wir die Molekülparameter der Spin-Bahnwechselwirkung und der Hyperfeinstruktur, die man aus den ESR-[31] und Mikrowellenspektren [32,33] des gasförmigen ClO gewinnt, mit dem Matrix-ESR-Spektrum vergleichen.

Zur Konzentrationsbestimmung unter Ausfrierbedingungen wird die mittlere Gruppe ($m_J = -\frac{1}{2} \rightarrow m_J = \frac{1}{2}$) beobachtet. Bei einem Druck von 3 Torr ist die Verbreiterung der Linie schon so stark, daß bei der Bestimmung der Spinkonzentration nicht über eine einzelne Linie der Gruppe integriert werden kann, sondern über die ganze Gruppe integriert wird, Abb. 8. Wie oben erwähnt, erfolgt die relative ClO-Bestimmung durch Vergleich der Werte des 2-fachen Integrals der aufgenommenen Spektren. Die absolute Eichung erfolgt durch Vergleich der ClO-Absorption mit der Absorption des stabilen Radikals NO bei bekanntem NO-Druck. Die ClO-Konzentration ist gegeben durch

$$[\text{ClO}] = \frac{A_{\text{ClO}}}{A_{\text{NO}}} \frac{\iint_{\text{ClO}} I(H) d^2H}{\iint_{\text{NO}} I(H) d^2H} \cdot [\text{NO}]$$

Die Faktoren A_{ClO} bzw. A_{NO} sind das Produkt aus der Übergangswahrscheinlichkeit und der Besetzungszahldifferenz der beiden Niveaus, zwischen denen der Übergang auftritt. Diese Faktoren

ESR - Spektrum des Cl-Atoms

$P_{\text{tot}} = 0,07 \text{ Torr}$

$H_0 = 4697 \text{ Gauss}$

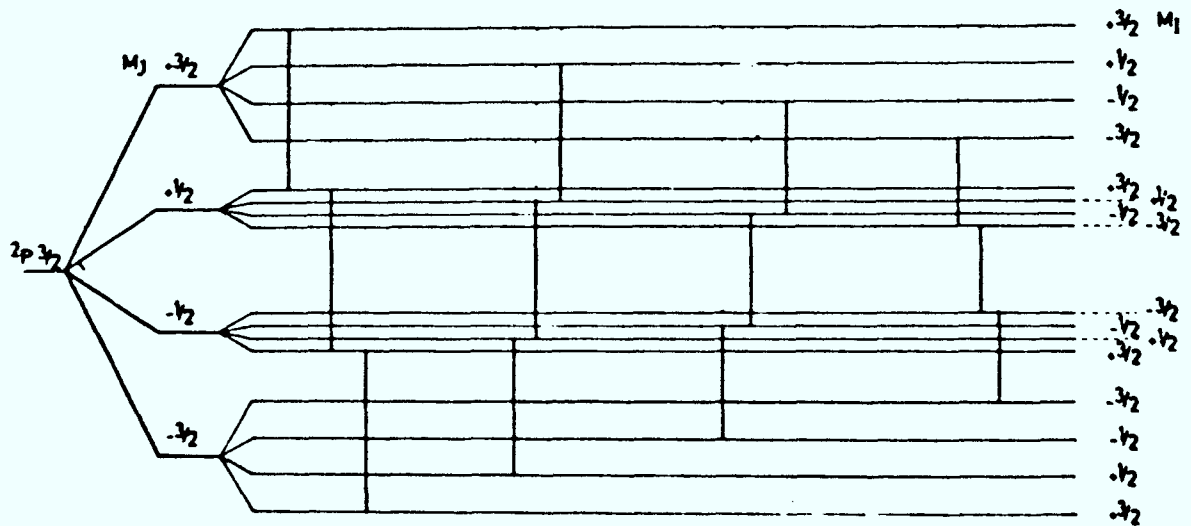
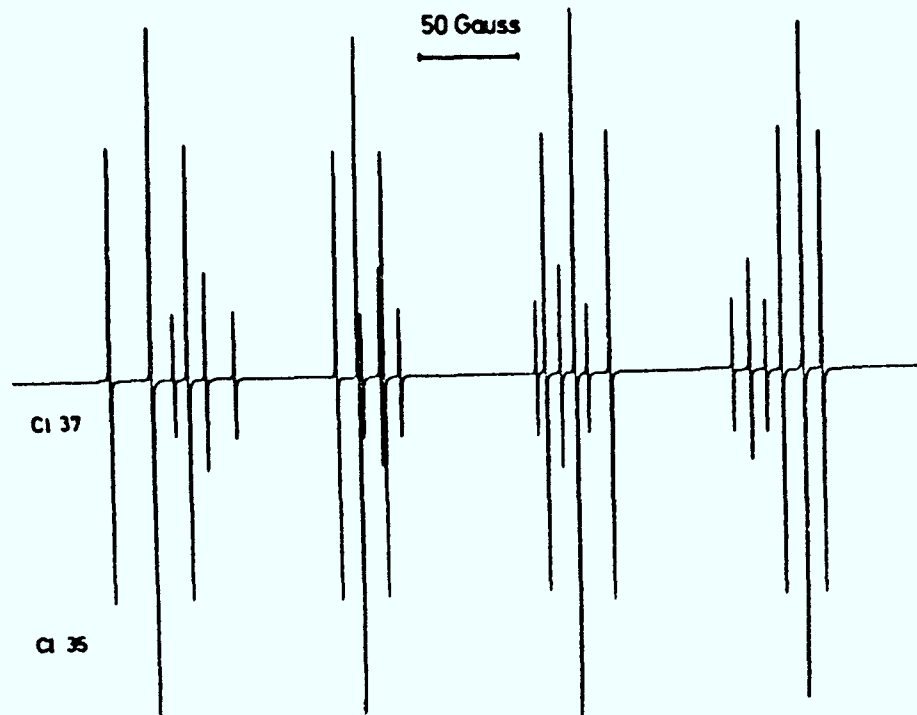


Abb. 9 ESR-Spektrum des atomaren Chlor mit einer schematischen Zuordnung der Übergänge, [34].

sind in dem oben erwähnten Reviewartikel von Westenberg [28] tabelliert. Die hier verwendeten Werte waren

$$A_{\text{ClO}} = \frac{1}{4} \cdot 8,4 \times 10^3 \cdot \left(\frac{\beta^2}{2\mu_{\text{ClO}}^2} \right) = 1,32$$

$$A_{\text{NO}} = \frac{1}{3} \cdot 5,09 \times 10^3 \cdot \left(\frac{\beta^2}{2\mu_{\text{NO}}^2} \right) = 67,96$$

$$\beta^2 = 0,927 \times 10^{-20} \text{ erg/gauss}$$

$$\mu_{\text{ClO}} = 1,26 \times 10^{-18} \text{ esu-cm}$$

$$\mu_{\text{NO}} = 0,158 \times 10^{-18} \text{ esu-cm} \quad [28].$$

4.3. Cl-Gasphasenspektrum

Auf die ClO-Gasphasenkonzentration kann auch aus der Abnahme der Cl-Atomkonzentration bei Zugabe von O_3 bzw. ClO_2 geschlossen werden. Diese zusätzliche Bestimmung ergänzt die ClO-Gasphasenbestimmung. Bei einigen Versuchen, bei denen die direkte ClO-Bestimmung durch experimentelle Schwierigkeiten verhindert wurde, erfolgt die Bestimmung der ClO-Gasphasenkonzentration nur auf diese indirekte Weise.

Das ESR-Spektrum des $^2\text{P}_{3/2}$ -Grundzustands der Cl-Atome ist durch 4 Gruppen mit je 3 Linien charakterisiert, die um das Magnetfeld $H = 4500 \text{ G}$ entsprechend dem Landé-Faktor $g_J = \frac{3}{2}$

bei $\nu = 9 \text{ GHz}$ liegen (Abb. 9).

Die vier Gruppen entsprechen den vier Kernspinzuständen m_I . Die drei Linien in jeder Gruppe sind die Linien zu den Über-

gängen mit $\Delta m_J = 1$, wobei J wieder der Gesamtdrehimpuls ist, der sich aus dem Bahndrehimpuls $L = 1$ und dem Spin $S = \frac{1}{2}$ zusammensetzt. Neben den Linien des ^{35}Cl sieht man auch die Linien des ^{37}Cl .

Bei der Konzentrationsbestimmung wurde über die erste Gruppe ($m_I = \frac{3}{2}$) integriert. Zur Absolutbestimmung vergleichen wir im Falle der Cl-Atome mit einer Absorption des O_2 -Moleküls, und zwar mit der "E"-Linie des O_2 -Spektrums [28].

$$[\text{Cl}] = \frac{A_{\text{Cl}}}{A_{\text{O}_2}} \frac{\iint_{\text{Cl}} I(H) d^2H}{\iint_{\text{O}_2 \text{ E}} I(H) d^2H} \cdot [\text{O}_2]$$

Bei Integration über die Linien der ersten Gruppe ist der Faktor

$$A_{\text{Cl}} = 1,2$$

Für die E-Linie ist A_{O_2} gegeben durch

$$A_{\text{O}_2} = 55,4 \quad [28].$$

4.4. Matrix-Signal

Das Referenzspektrum für die Bestimmung der Spinkonzentration auf dem Kühlfinger wurde durch Ausfrieren einer bekannten Menge DPPH, das in Benzol gelöst war, erhalten. Das Ausfrieren geschieht hier durch Eintauchen des kalten Kühlfingers in eine Lösung mit bekannter DPPH-Konzentration [35].

Dies kann allerdings nur einen Anhaltspunkt geben, da nicht zu erwarten ist, daß die so erhaltene Verteilung der Matrix

auf dem Kühlfinger und somit die Verteilung der Spins im Resonator genau die gleiche ist wie beim Ausfrieren aus der Gasphase. Zudem wurden diese Proben bei 77 K gemessen und uns interessiert die Spinkonzentration bei tieferen Temperaturen.

Bei einem Versuch, bei dem OC10 bei 66 K ausgefroren wurde, wurde die Spinkonzentration auf dem Finger einmal durch Vergleich mit dem DPPH-Referenzspektrum bestimmt, zum anderen wurde auf die OC10-Konzentration aus der ausgefrorenen CO₂-Menge bei bekanntem CO₂:OC10 Verhältnis geschlossen. Ein Vergleich der beiden Werte ergibt $[\text{OC10}]_{\text{Referenz}} \approx 0.7 \times [\text{OC10}]_{\text{CO}_2} \pm 30 \%$.

Das Verhältnis der Stärke der OC10-Absorption bei einer Kühlfingertemperatur von $T = 10 \text{ K}$ zu $T = 66 \text{ K}$ ist etwa 5:1. Theoretisch erwartet man, da die Besetzungszahldifferenz proportional zu $\frac{1}{T}$ ist, aus dem Verhältnis der Kühlfingertemperaturen ein Signalverhältnis von 6,6:1.

Das ESR-Spektrum, das wir dem ClO zuordnen, erstreckt sich über einen großen Magnetfeldbereich. Für eine genaue Konzentrationsbestimmung muß bei dem Vergleich mit dem Referenzsignal die Abhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeit vom g-Faktor berücksichtigt werden. Abschätzungen dieses Effektes anhand von simulierten Spektren zeigen jedoch, daß diese Abweichung nicht allzugroß ist, da der Schwerpunkt im g-Faktor für das ClO-Spektrum nicht zu sehr vom g-Wert des Referenzspektrums abweicht. Gegenüber anderen Unsicherheiten bei der Absolutbestimmung der Spinkonzentration auf dem Kühlfinger fällt dieser Effekt bei dem jetzigen Stand der Eichung nicht ins Gewicht.

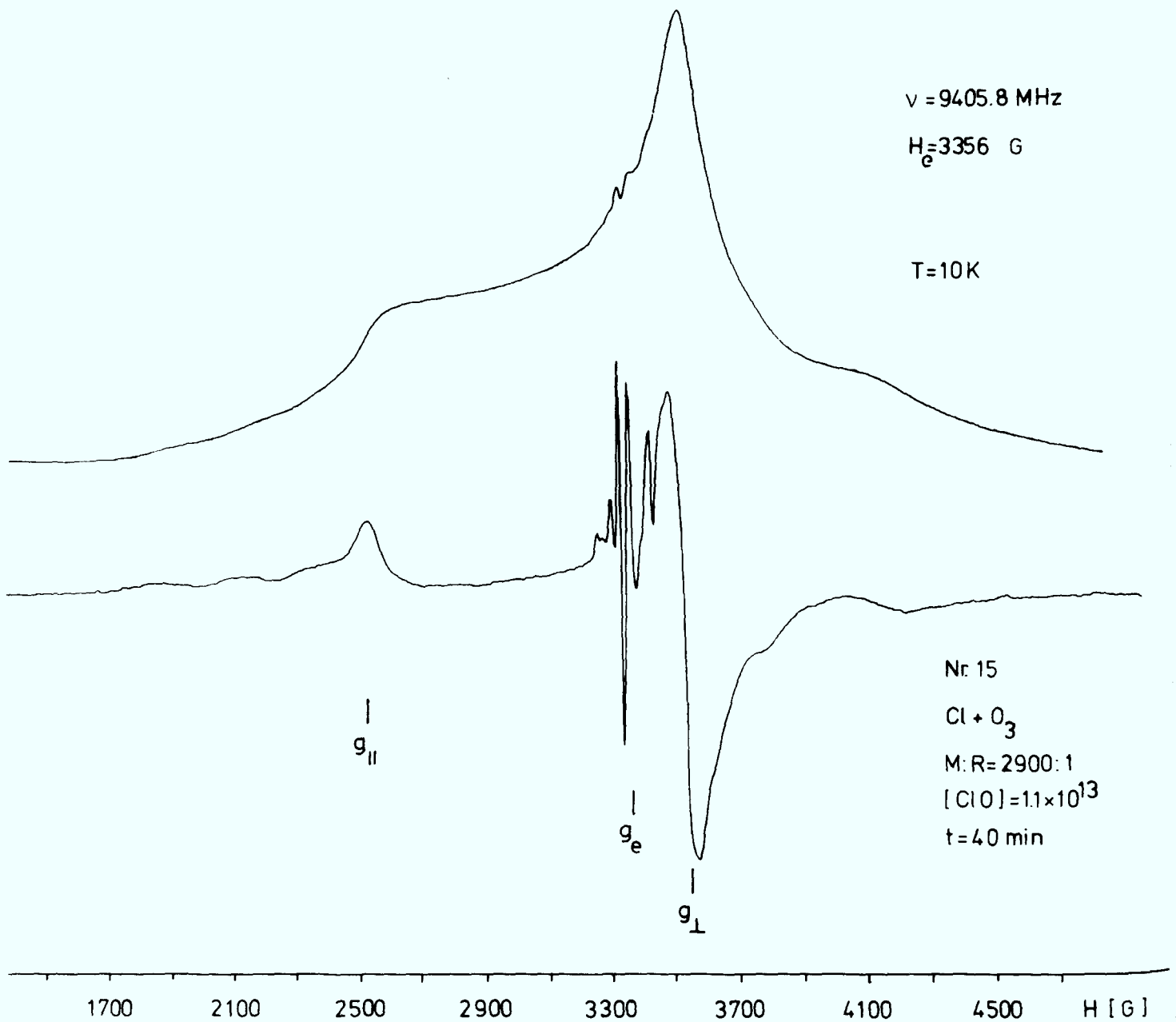


Abb. 10 ESR-Spektrum nach Ausfrieren von ClO in CO_2 bei $T = 10 \text{ K}$. Dargestellt ist die 1. Ableitung des Absorptionsspektrums (untere Kurve) und die Integration hiervon (obere Kurve). Das breite Spektrum mit den durch $g_{||}$ und $g_{\perp}$ gekennzeichneten Linien wird dem ClO zugeordnet. Die scharfen Linien um g_e sind OClO bzw. NO_2 Linien. Das Resonanzfeld des freien Elektrons ist hier, wie auch in den folgenden Abbildungen, durch g_e markiert.

5. Resultate

5.1. Ausfrieren von ClO in einer CO₂-Matrix

Abb. 10 zeigt das ESR-Spektrum, das wir nach dem Ausfrieren von ClO in einer CO₂-Matrix erhalten. Aufgetragen ist sowohl die 1. Ableitung des Absorptionsspektrums, es ist dies das gemessene ESR-Spektrum, als auch das Absorptionsspektrum, das durch einfache Integration des gemessenen Spektrums erhalten wird. Das Eigensignal des Kühlfingers ist bereits abgezogen.

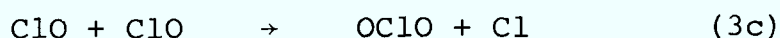
ClO wurde bei der in Abb. 10 gezeigten Probe Nr. 15 in der Reaktion $\text{Cl} + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$ bei einem Überschuß von O₃ gebildet. Die ClO-Konzentration in der Gasphase war 1.1×10^{13} Moleküle/cm³, die Konzentration des Matrixgases CO₂ = 3×10^{16} Moleküle/cm³.

Das Matrix-ESR-Spektrum ist durch zwei Arten von Linien charakterisiert. Neben sehr scharfen Linien bei dem Magnetfeld H_e , das dem Resonanzfeld des freien Elektron entspricht (in Abb. 10 markiert durch g_e , bei $H_e = h\nu/\mu_B g_e$), tritt ein sehr breites ESR-Signal auf, das sich über ~ 1000 G erstreckt.

Das breite Spektrum gleicht in der Form dem Pulverspektrum eines Radikals mit zylindersymmetrischem g-Tensor, vgl. Abb. 1. $g_{\parallel}$, der g-Wert für die Lage der Molekülachse parallel zum äußeren Magnetfeld kann dem Peak bei $H = 2500$ G zugeordnet werden; $g_{\perp}$, der g-Wert für die Stellung der Molekülachse senkrecht zum äußeren Feld, der Struktur bei $H = 3550$ G.

Neben der prominenten Struktur bei $g_{\parallel}$ und $g_{\perp}$ sieht man, daß das Spektrum auch bei Magnetfeldern $H < 2500$ G und $H > 3550$ G strukturiert ist.

Die scharfen Linien, die bei g_e im gemessenen Spektrum sehr deutlich zu sehen sind, können dem OClO-Molekül und NO₂-Molekül zugeordnet werden. Die OClO-Moleküle entstehen in der Gasphasenreaktion von zwei ClO-Molekülen



Die beobachtete OClO-Konzentration entspricht annähernd der aus dieser Reaktion zu erwartenden Konzentration. Die NO₂-Moleküle werden vermutlich in Reaktionen der Entladungsprodukte von Verunreinigungen im He-Trägergas gebildet.

Nach einfacher Integration des gemessenen Spektrums sieht man im so erhaltenen Absorptionsspektrum (obere Kurve in Abb. 10) sehr deutlich, daß der Beitrag dieser Radikale zur Gesamtaborption sehr klein ist. Die Gesamtspinkonzentration in der Matrix ist durch das Radikal gegeben, das zu der über einen großen Magnetfeldbereich verteilten Absorption führt.

Die Radikalkonzentration in der Matrix, die man durch Integration des Absorptionssignals, d.h. 2-fache Integration des aufgenommenen Spektrums, erhält, stimmt bis auf einen Faktor 2-3 mit der aus der ClO-Gasphasenkonzentration zu erwartenden Spinkonzentration überein. Wir werden dieses breite ESR-Signal dem ClO zuordnen. Für diese Zuordnung spricht ferner das Auf-

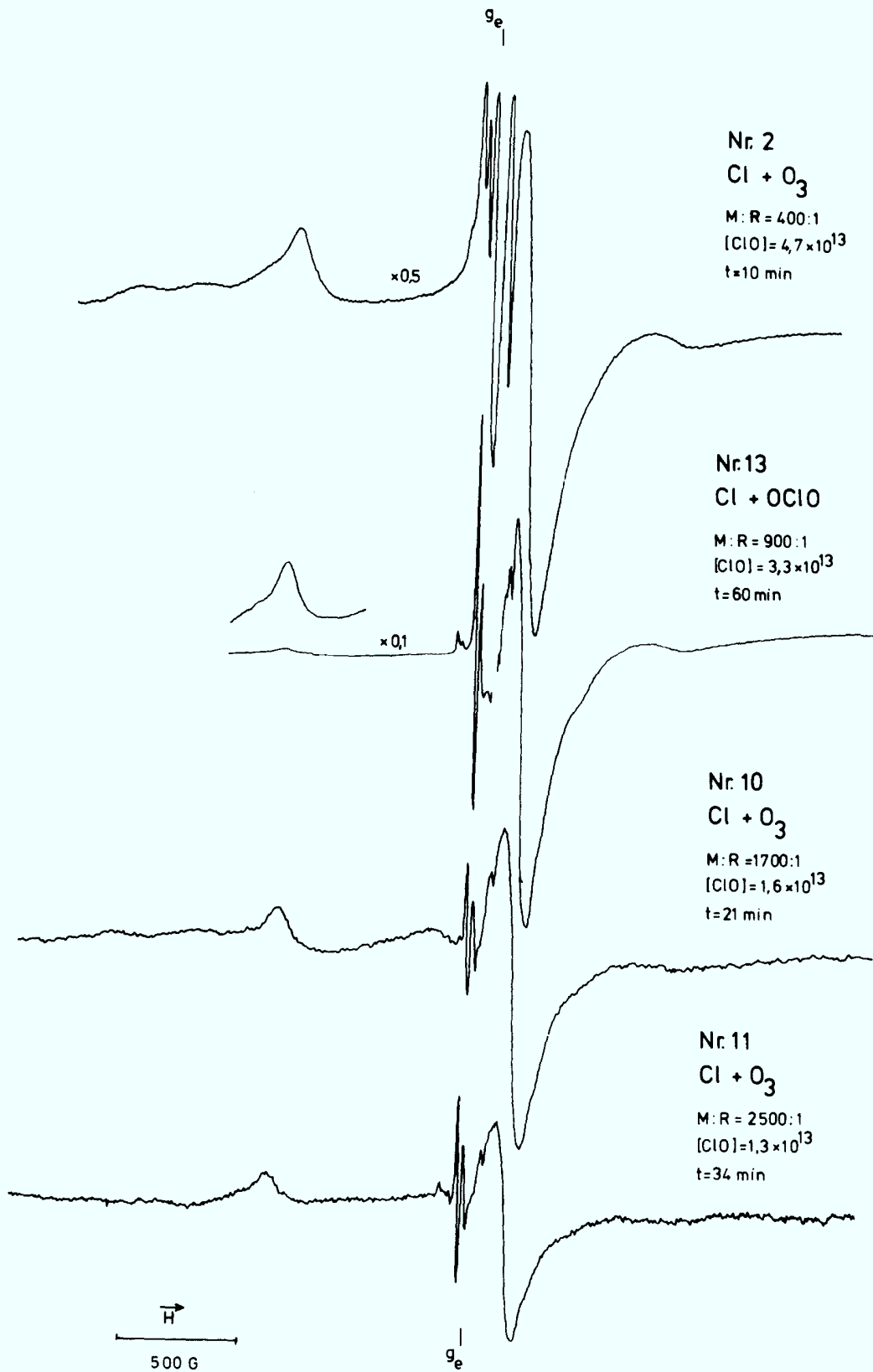
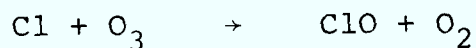
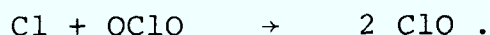


Abb. 11 Vergleich der ESR-Spektren verschiedener ClO-Proben. Die Spektren sind auf gleiche Ausfrierdauer normiert dargestellt. Angegeben ist jeweils welche Reaktion zur ClO-Bildung verwendet wurde, das Matrix:Radikal Verhältnis, die ClO-Konzentration vor der Düse und die Ausfrierdauer.

treten dieses breiten ESR-Signals bei allen Versuchen, bei denen ClO in der Gasphase vorhanden ist. Dies gilt ebenso für die Produktion von ClO in der Reaktion



- sowohl bei Ozon- als auch bei Cl-Atom-Überschuß - wie auch für die Erzeugung von ClO in der Reaktion



Dieses Signal, insbesondere der Peak bei g_1 , wird nicht beobachtet, wenn die Produkte einer He-Cl₂-Entladung alleine oder zusammen mit O₂ in einer CO₂-Matrix ausgefroren werden.

Die ClO-Gasphasenkonzentration wurde im Bereich von $[\text{ClO}] = 1.5 \times 10^{12}$ Molek./cm³ und $[\text{ClO}] = 5 \times 10^{13}$ Molek./cm³ verändert. Bei einer CO₂-Konzentration von $[\text{CO}_2] = 3 \times 10^{16}$ - 1.5×10^{16} Molek./cm³ variierte das Matrix : Radikal Verhältnis $[\text{CO}_2]:[\text{ClO}]$ zwischen 22000:1 und 400:1. Die meisten der Versuche wurden dabei mit der Reaktion Cl + O₃ bei Ozon-Überschuß durchgeführt. Im Anhang sind die Spektren aller Proben, bei denen ClO ausgefroren wurde, und die jeweiligen experimentellen Bedingungen zusammengefaßt. Abb. 11 zeigt einige dieser Spektren. Die Spektren sind zum Vergleich untereinander auf gleiche Ausfrierdauer normiert dargestellt.

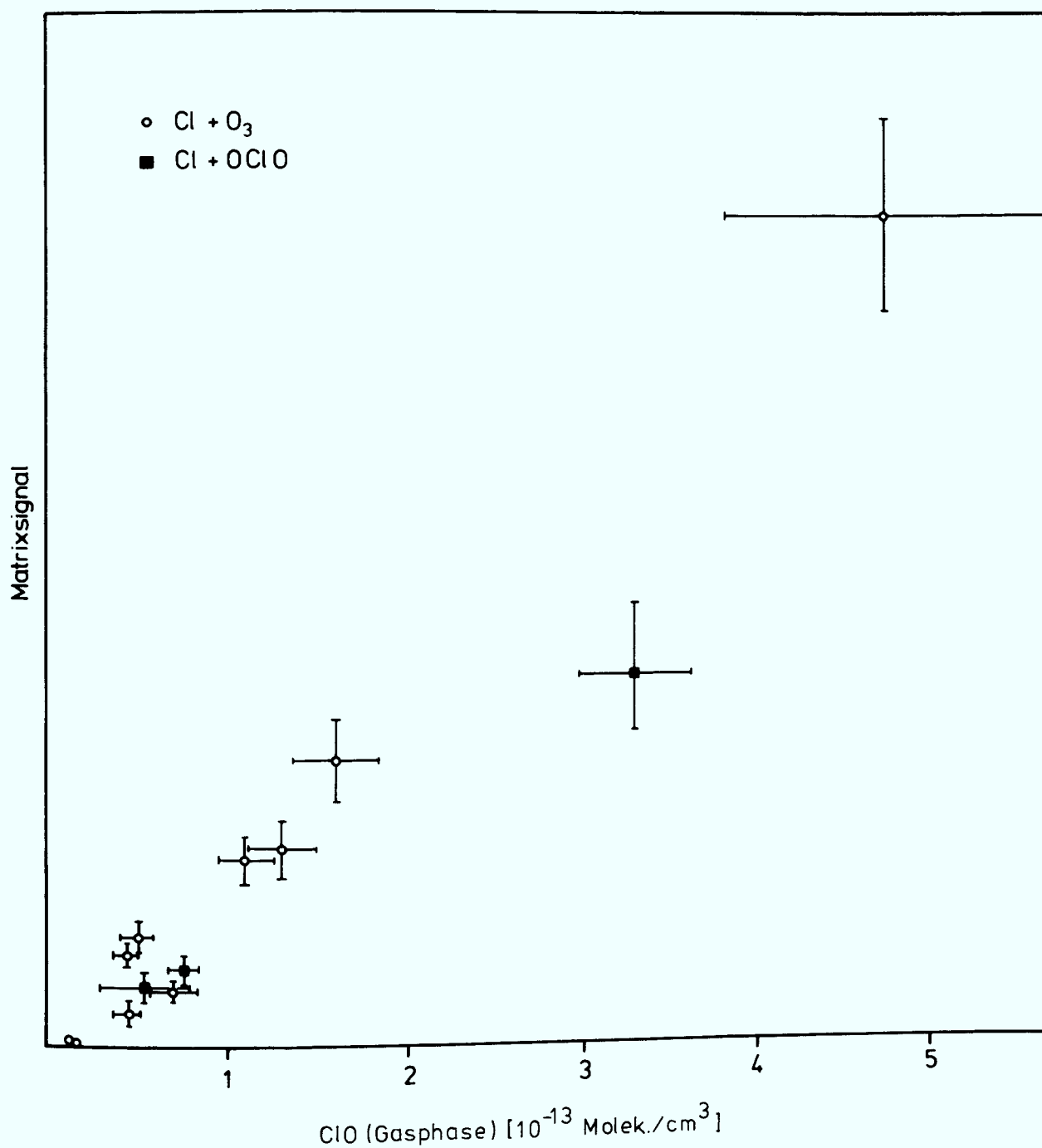


Abb. 12 Stärke des dem ClO zugeordneten Matrix-Spektrums in Abhängigkeit der ClO Gasphasenkonzentration vor der Düse. Als Maß für das Matrix-Spektrum ist die Höhe der Linie bei g_1 verwendet. Es wurde auf gleiche Ausfrierdauer normiert.

Trägt man die auf gleiche Ausfrierdauer normierte Signalhöhe des g_1 -Peaks als Maß für die Stärke des breiten Matrix-ESR-Signals gegen die ClO-Gasphasenkonzentration auf, so läßt sich im Rahmen der Meßgenauigkeit ein linearer Zusammenhang dieser beiden Größen ablesen, wie er bei einer Identifikation des breiten ESR-Signals als ClO-Signal zu erwarten ist, Abb. 12.

Der in Abb. 12 angegebene Fehler der Größe des Matrixsignals setzt sich zusammen aus der Unsicherheit der Bestimmung der Resonatorgüte und dem Fehler in der Signalhöhe. Letzterer macht sich vor allem bei kleinem Matrix-ESR-Signal und großem Eigen-signal des Kühlfingers bemerkbar (vgl. hierzu Abb. 13). In einigen Versuchen ist zudem der Druck vor der Düse und damit die Gasmenge, die durch die Düse tritt, nur recht ungenau bekannt. Die in Abb. 12 angegebenen Fehler betragen 15-20 %. Als Maß für die Intensität des breiten ESR-Signals wird die Signalhöhe des g_1 -Peak verwendet, da in den meisten Fällen eine sinnvolle Integration nicht durchzuführen ist.

Die Unsicherheit der Bestimmung der Güte geht auch in den Fehler bei der Bestimmung der Gasphasenkonzentration ein. Hinzu kommt hier der Fehler der Integration. In einigen Fällen muß auch aus der Cl-Konzentration auf die ClO-Konzentration geschlossen werden, was einen größeren Fehler mit sich bringt. So ist z.B. der große Fehler der höchsten ClO-Gasphasenkonzentration zu erklären.

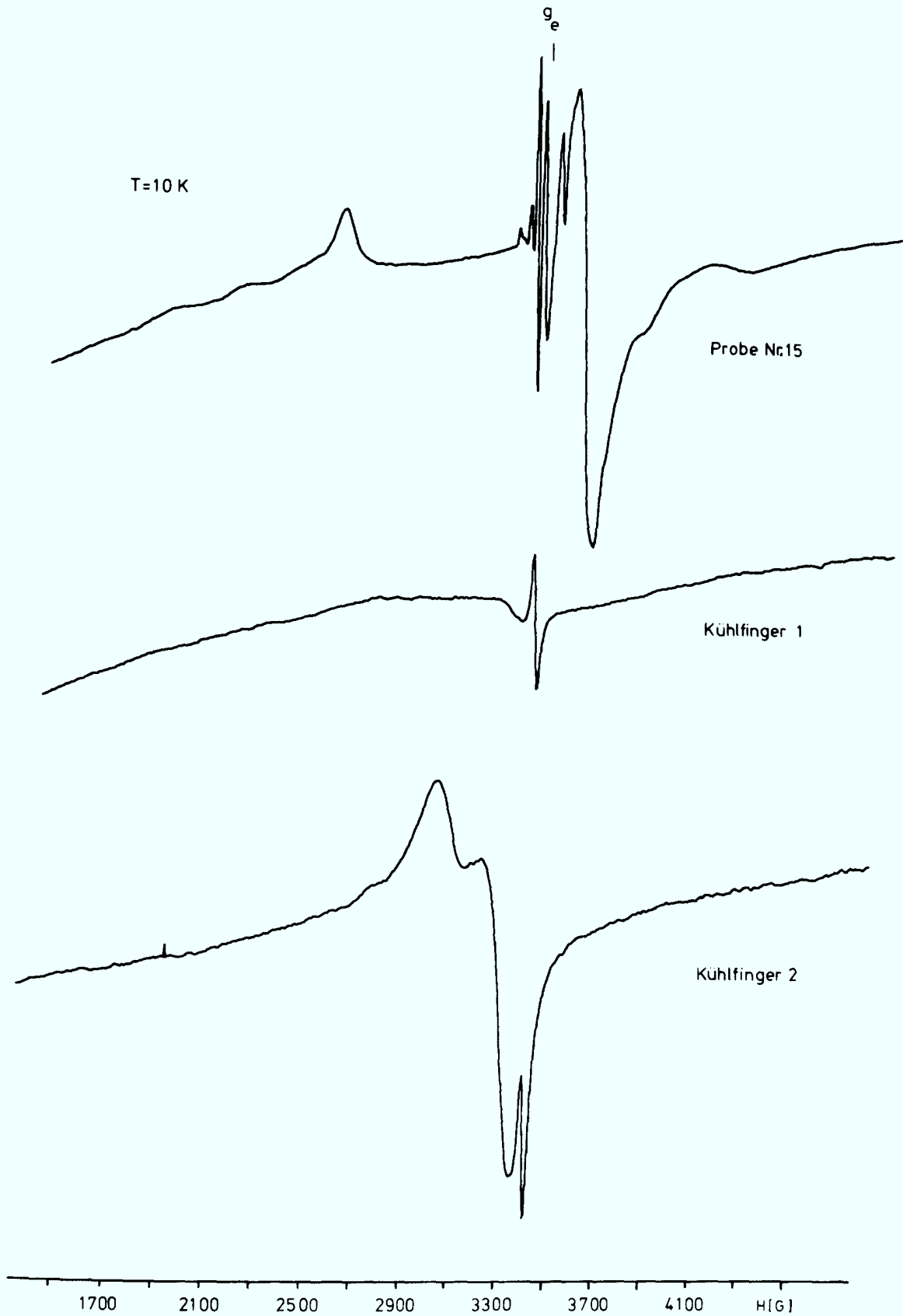


Abb. 13 ESR-Spektrum von Probe Nr. 15 (obere Kurve) vor Subtraktion des Eigensignals des Kühlfingers 1 (mittlere Kurve). Die untere Kurve zeigt im Vergleich hierzu das sehr große Eigensignal von Kühlfinger 2, der für einen Teil der Proben verwendet wurde.

5.2. Ausfrieren von Cl

Während nach dem Ausfrieren von ClO ein charakteristisches Spektrum beobachtet wird, wird in Versuchen, bei denen Cl-Atome mit in der Matrix ausgefroren werden, kein dem Cl-Atom eindeutig zuzuordnendes Spektrum beobachtet. Möglicherweise läßt sich ein Cl-Atom-Spektrum nicht beobachten, weil der Bahndrehimpuls des ungepaarten Elektrons im Chloratom in einer nicht polaren Matrix wie CO₂ nicht stark genug gelöscht wird, wie Adrian und Bowers postulieren [36]. Ebenso könnte die Chloratomkonzentration in der Matrix aufgrund von Diffusion der Chloratome und Cl₂-Bildung für den ESR-Nachweis zu klein sein.

Allerdings zeigt das Auftreten des ClOO-ESR-Spektrums schon nach einem Erwärmen dieser Proben auf T = 20 K, daß Chloratome wenigstens zu einem gewissen Anteil in der CO₂-Matrix bei T = 10 K isoliert werden können.

Dieses Spektrum wurde ursprünglich von Atkins et al. [16] dem ClO zugeordnet, später jedoch als ClOO identifiziert [17,37]. Es entsteht in der Matrix durch Diffusion der Cl-Atome und Kombination mit ausgefrorenen O₂-Molekülen [38]. Ein sehr starkes ClOO-Spektrum erhalten wir in einem Versuch, bei dem Cl-Atome im gleichen Verhältnis wie O₂ in einer CO₂-Matrix bei T = 20 K ausgefroren wurden, Abb. 14 ($[Cl] \approx 3,7 \times 10^{12}$ Molek./cm³, $[O_2] \approx 3 \times 10^{12}$ Molek./cm³).

Nach einem weiterem Erwärmen der Matrix steigt das ClOO-Signal zunächst an, nimmt aber bereits bei T = 50 K wieder ab. Es tritt zusätzlich ein schwaches Spektrum auf, das noch nicht zugeordnet werden konnte.

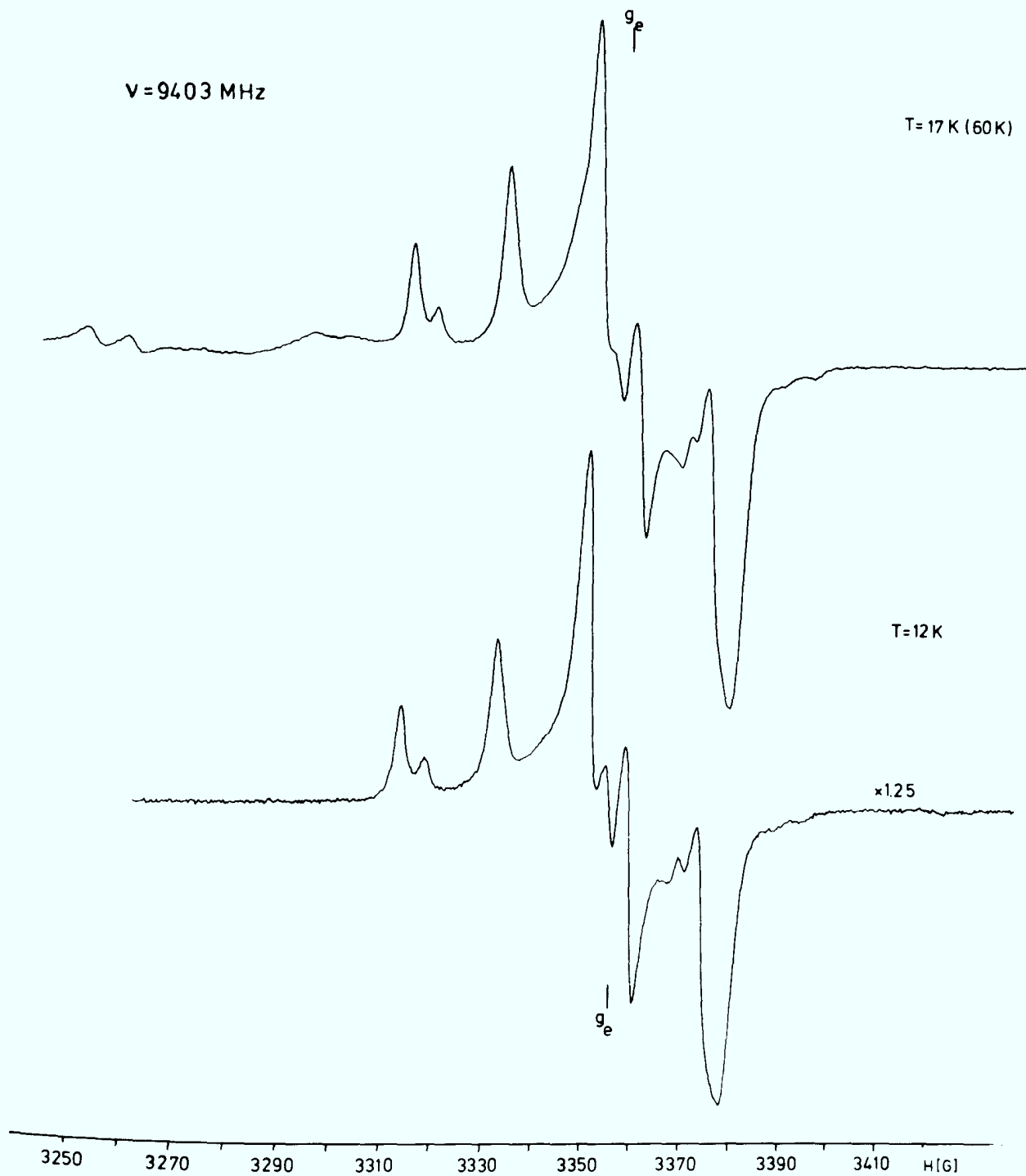


Abb. 14 ESR-Spektrum von ClOO in einer CO₂-Matrix bei 12 K, nach Ausfrieren bei 18 K, und bei 17 K, nach Erwärmen auf 60 K.

Bei Versuchen, in denen ClO mit einem Überschuß von Chloratomen gebildet wurde oder die Reaktion nicht vollständig ablief, kann das Auftreten des ClOO-Signals als Hinweis auf das Ausfrieren von Cl-Atomen genommen werden. Einige Proben, bei denen Cl-Atome in der Matrix ausgefroren wurden, zeigen gelegentlich zusätzlich ein breites Spektrum. Im differentiellen Spektrum ist eine breite Struktur bei $H = 2400 \text{ G}$, d.h. bei einem etwas kleineren Magnetfeld als der prominente H_{α} -Peak des möglichen ClO-Signals, am auffallendsten (siehe Anhang Probe Nr. 14, Abb. 30). Nach Erwärmen der Matrix sieht man in einem dieser Versuche ($\text{Cl} + \text{OClO} \rightarrow 2 \text{ClO}$ mit Überschuß von Cl-Atomen) deutlich eine Aufspaltung dieser Struktur in vier äquidistante Linien.

Dieses zusätzliche Signal tritt nur in Fällen auf, in denen Cl-Atome mit ausgefroren wurden. Eine Zuordnung kann jedoch aus den vorliegenden Versuchen nicht gegeben werden, da dieses Signal neben dem teilweise recht großen Fingersignal meist sehr schwer auszumachen ist, und weil nicht ausgeschlossen werden kann, daß neben den Cl-Atomen auch andere Verunreinigungen mit ausgefroren wurden; so tritt in einigen dieser Proben nach dem Tempern ein H-Atom-Signal auf.

5.3. Tempern der Probe

Da die atmosphärischen Proben bei Temperaturen, die mit flüsigem Stickstoff zu erreichen sind, gesammelt werden sollen, ist es für eine mögliche Anwendung der Matrixisolation zum Nachweis von ClO in der Stratosphäre wichtig zu untersuchen, wie stabil ClO bei einem Erwärmen der Proben ist. Zum anderen können allgemein aus beim Tempern möglicherweise auftretenden Veränderungen wichtige Informationen für die Interpretation der Spektren matrixisolierter Moleküle gewonnen werden [39,40]. Für ESR-Spektren wird z.B. teilweise eine Verschmälerung der Linien nach dem Tempern der Matrix beobachtet [15,41].

In Proben, bei denen ClO in CO₂ ausgefroren wurde, nimmt die Gesamtspinkonzentration in der Matrix bereits bei einem Erwärmen auf Temperaturen über $T = 45\text{ K}$ ab. Abb. 15 zeigt die $T = 10\text{ K}$ Messung der Probe Nr. 15 im Vergleich mit den Spektren, die man wieder bei $T = 10\text{ K}$ erhält, nachdem die Probe für 10 h bzw. 5,3 h auf $T = 45\text{ K}$ bzw. $T = 60\text{ K}$ erwärmt wurde.

Neben der Abnahme der Intensität des breiten ESR-Signals ändert sich beim Erwärmen der Probe auch die Struktur dieses Signals. Auf dem $g_{\perp}$ -Peak wird eine Struktur sichtbar, die mit höher werdender Temperatur stärker hervortritt (Abb. 16). Diese Struktur wird weiter hinten durch die Hyperfeinstrukturaufspaltung des ClO erklärt.

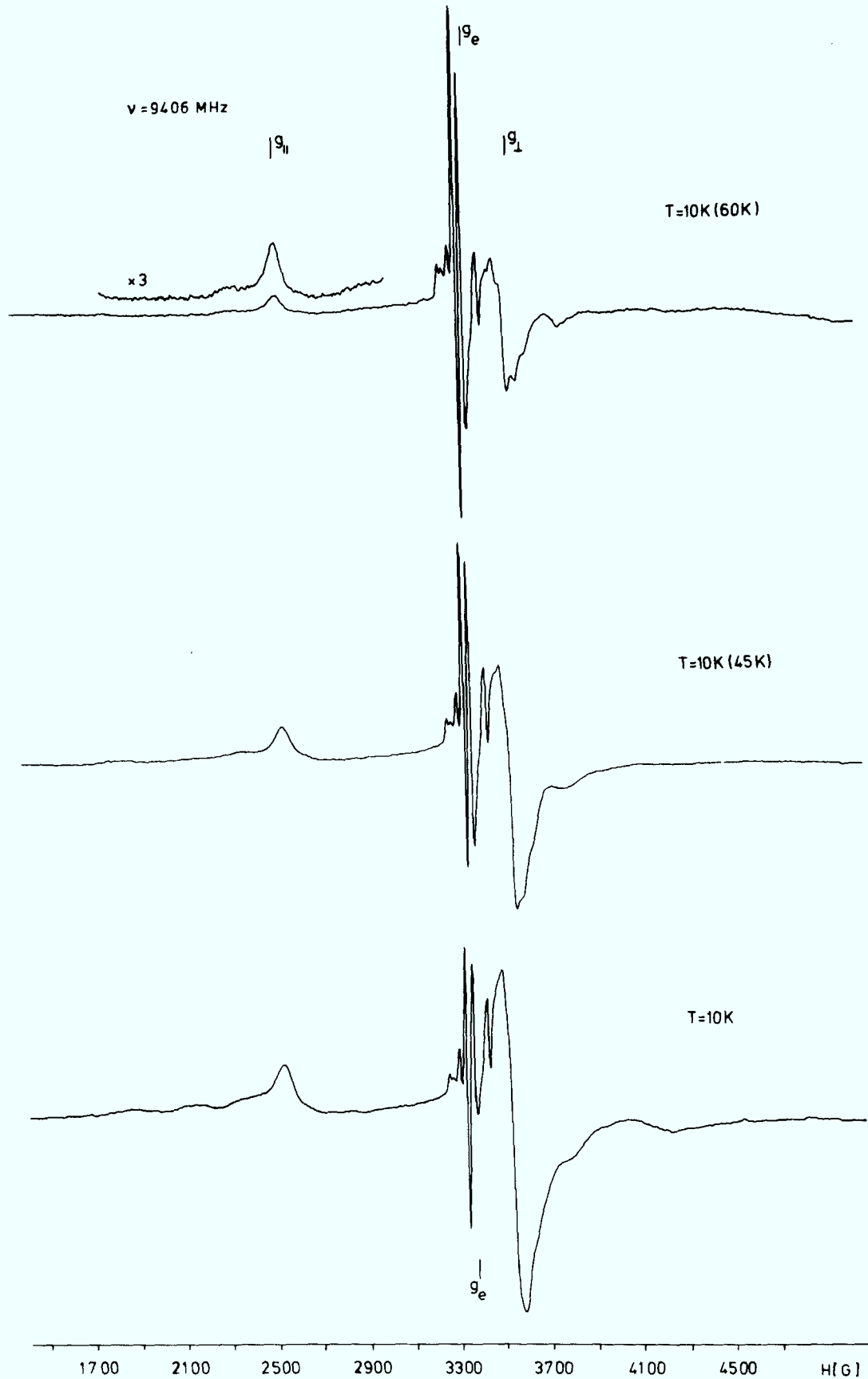


Abb. 15 Veränderung des ESR-Spektrums von Probe Nr. 15 nach dem Tempern. Gemessen wurde jeweils bei 10 K : Nach dem Ausfrieren bei 10 K und nach Erwärmen auf 45 K bzw. 60 K. Die Spektren sind im gleichen Maßstab dargestellt.

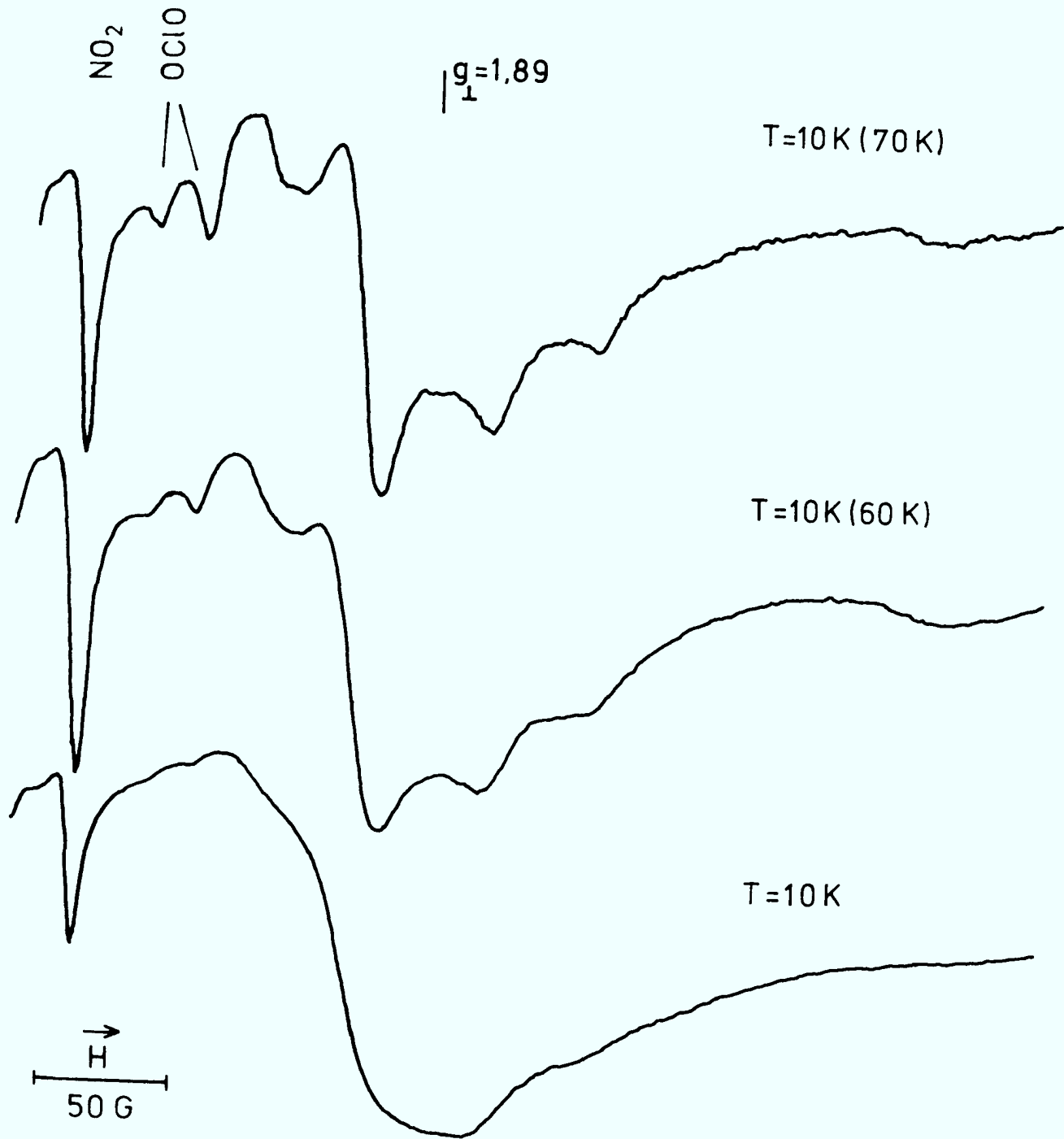
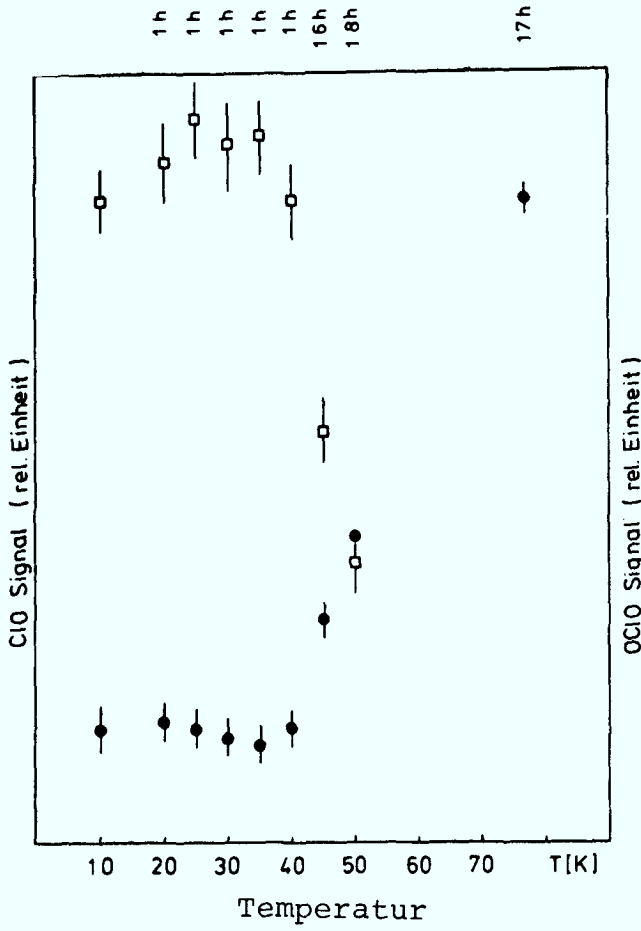
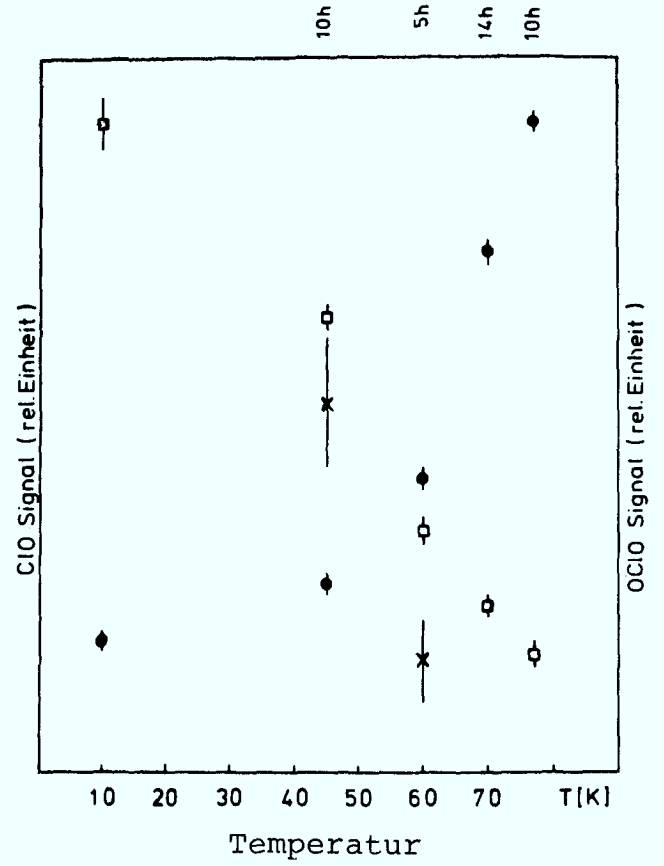


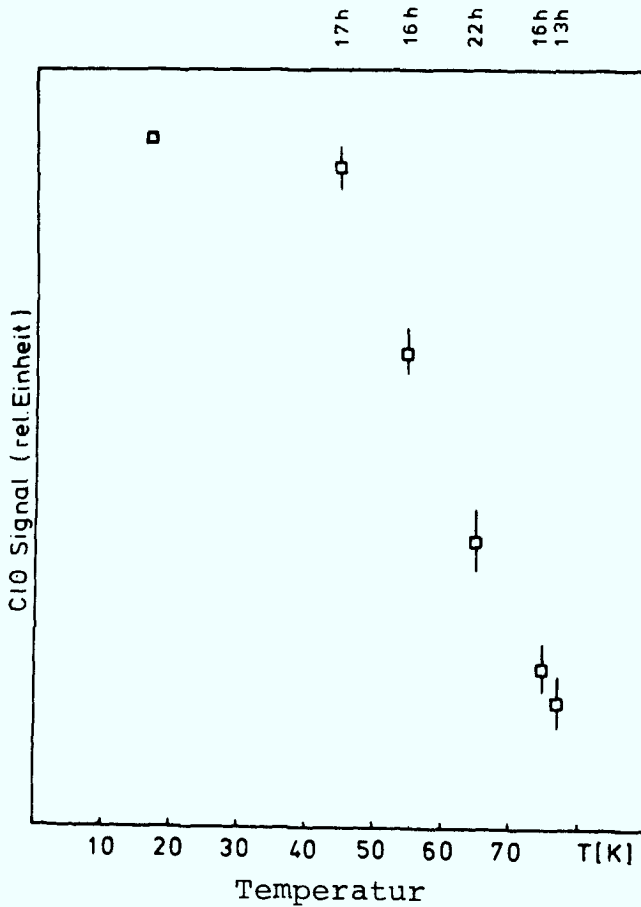
Abb. 16 Nach dem Tempern wird eine Aufspaltung der Linie bei $g_1 = 1.89$ erkennbar, die mit zunehmender Temperatur stärker hervortritt. Sie wird als Hyperfeinstrukturaufspaltung des ClO gedeutet. (Spektren von Probe Nr. 15)



Probe Nr. 11



Probe Nr. 15



Probe Nr. 16

Abb. 17 Effekt des Temperns
Signalstärke des ClO- und des
OClo-Spektrums gemessen bei
 $T=10$ K gegen die Temperatur,
auf die erwärmt wurde.
Oberhalb der Darstellung ist
angegeben, wie lange die Probe
auf der Temperatur gehalten
wurde.

- ClO-Signal (Peakhöhe)
- × ClO-Signal (Integral)
- OClo-Signal

Daneben ändert sich beim Erwärmen auch die Struktur bei kleinen Magnetfeldern ($H \leq H_{\parallel}$). Die Messung nach dem Tempern bei 60 K ($T = 10$ K (60 K)) zeigt die beiden vorderen Peaks bei $H = 1850$ G und $H = 2100$ G nicht mehr. Auch die Struktur bei $H = 4200$ G verschwindet mit zunehmender Temperatur, während ein Peak bei $H = 3800$ G stärker hervortritt.

Während das breite ESR-Spektrum und damit die Gesamtspinkonzentration abnimmt, wachsen die OClO-Linien in der Mitte des Spektrums an. Die NO_2 -Linien bleiben bis $T = 60$ K im wesentlichen konstant, nehmen aber bei höheren Temperaturen auch ab.

In Abb. 17 ist für einige Proben der Verlauf der Abnahme des breiten Signals und des Anstiegs des OClO-Signals aufgetragen gegen die Temperatur, bei der die Probe getempert wurde. Die ESR-Signale sind jeweils bei $T = 10$ K gemessen.

Als Maß für das breite ESR-Signal wurde wieder die Höhe des $g_{\perp}$ -Peak genommen. Dies ist jedoch kein sehr gutes Maß für die Gesamtaborption des Signals, da sich, wie oben erwähnt, seine Struktur nach dem Erwärmen verändert. Für Probe Nr. 15 ist für einige Temperaturen auch die Abnahme des Integrals aufgetragen. Man sieht, daß mit der Peakhöhe allein die Abnahme etwas unterschätzt wird.

Die Signalhöhe des $g_{\perp}$ -Peak ist relativ zur Signalstärke bei $T = 10$ K aufgetragen; die Höhe des OClO-Signals relativ zu $T = 10$ K (77 K). Oberhalb der Darstellung ist angegeben, wie lange die Probe jeweils auf der betreffenden Temperatur gehalten wurde.

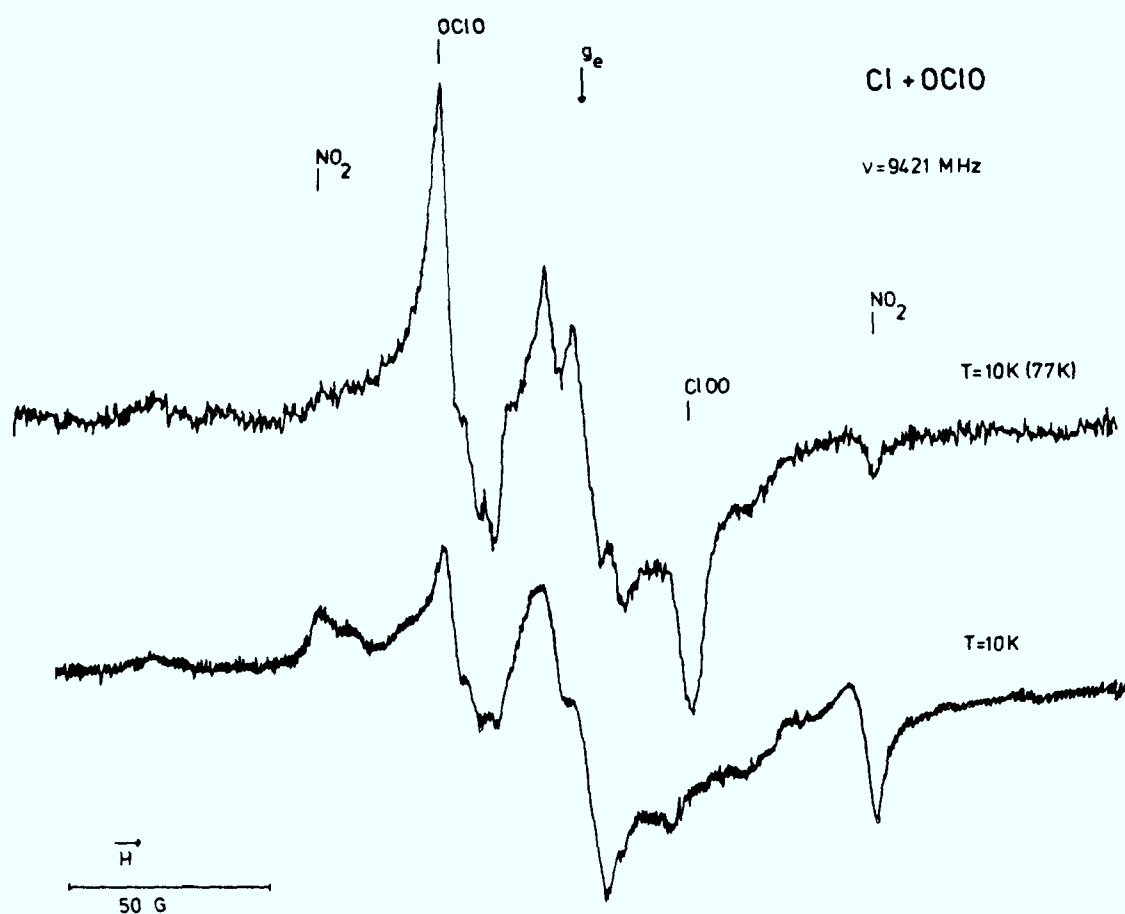


Abb. 18 ESR-Spektrum von Probe Nr. 5 bei 10 K vor und nach dem Tempern der Probe bei 77 K. ClO wurde in der Reaktion $\text{Cl} + \text{OClO}$ gebildet. Einige charakteristische Linien von NO_2 , OClO und ClOO sind markiert. Die Spektren sind im gleichen Maßstab dargestellt.

Es fällt auf, daß die Zunahme des OC10-Signals mit der Temperatur einsetzt, bei der das breite Signal stark abnimmt. Nach dem Tempern der Probe bei $T = 77 \text{ K}$ beträgt die OC10-Konzentration etwa 3 % der Gesamtspinkonzentration direkt nach dem Ausfrieren.

In den Proben Nr. 11 und Nr. 15, bei denen ab $T = 45 \text{ K}$ eine deutliche Abnahme der $g_{\perp}$ -Struktur zu beobachten ist, ist das Gasphasen-Mischungsverhältnis $\text{CO}_2:\text{ClO} \approx 1,5 \times 10^3 - 3 \times 10^3$.

In Probe Nr. 16, der Probe mit dem größten Mischungsverhältnis, ist das Gasphasen-Mischungsverhältnis $\text{CO}_2:\text{ClO} \approx 2 \times 10^4:1$; aus dem Matrixsignal würde man sogar auf ein noch höheres Mischungsverhältnis schließen. In dieser Probe nimmt das breite ESR-Signal bei einem Tempern bei $T = 45 \text{ K}$ über 17 h noch nicht ab. Die Abnahme setzt erst bei höheren Temperaturen ein. Das OC10-Signal dieser Probe ist neben einem NO_2^- - und HO_2^- -Spektrum nur schwer zu beobachten. Nach dem Tempern bei $T = 77 \text{ K}$ sieht man allerdings auch hier deutlich das OC10-Signal.

Im Hinblick auf die Interpretation des OC10-Anstiegs ist es wichtig zu bemerken, daß auch ein Anstieg des OC10-Signals nach dem Tempern der Proben beobachtet wird, wenn ClO mit einem Überschuß von Cl-Atomen aus $\text{Cl} + \text{O}_3$ oder $\text{Cl} + \text{OC10}$ gebildet wurde, Abb. 18.

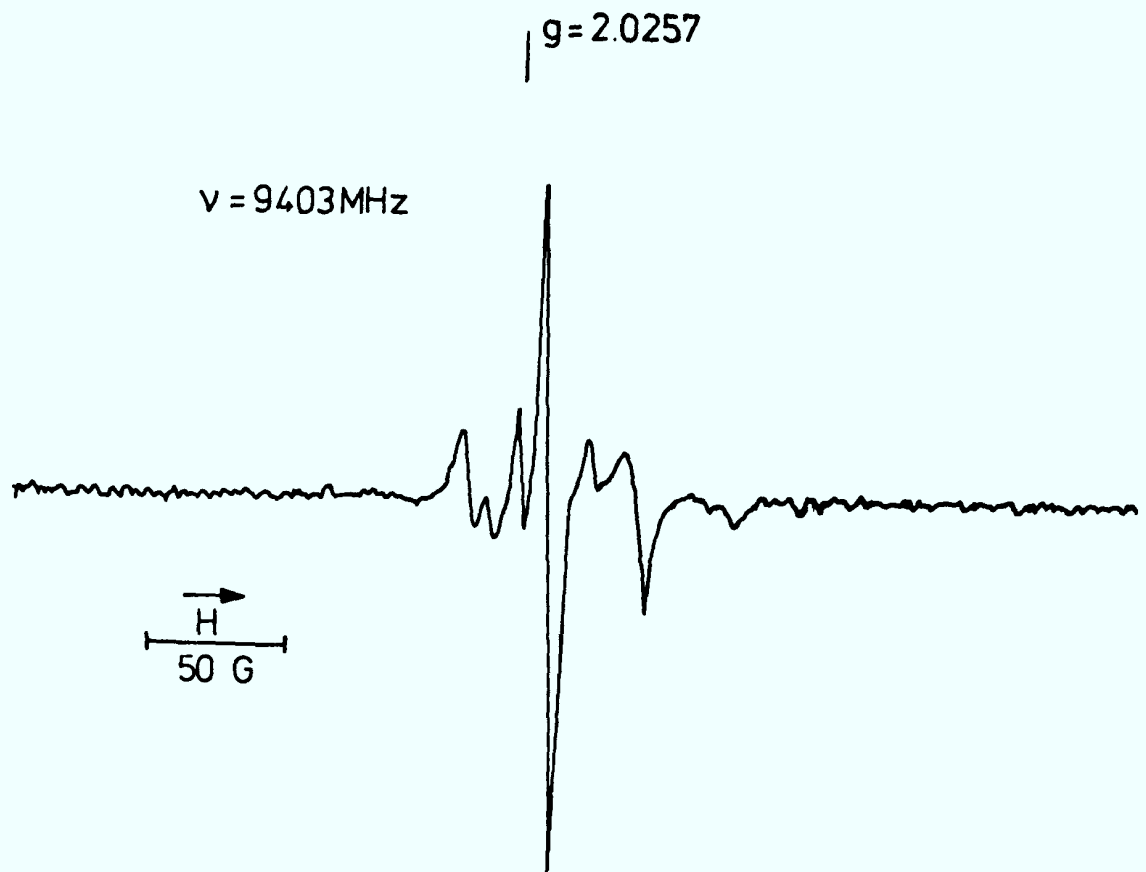


Abb. 19 ESR-Spektrum nach Ausfrieren von ClO in CO_2 bei $T=66 \text{ K}$. Gemessen bei $T=10 \text{ K}$. ($\text{CO}_2:\text{ClO} \approx 3 \times 10^4$)

5.4. Ausfrieren bei höheren Temperaturen

Die Aufwärmversuche zeigen zwar, daß nach dem Ausfrieren in einer CO_2 -Matrix bei $T = 10 \text{ K}$ die Spinkonzentration beim Tempern abnimmt, aber doch noch das breite ESR-Signal, das dem ClO zugeordnet wird, sichtbar bleibt nachdem die Probe bis auf 77 K erwärmt wurde. Es wurde deshalb versucht, dieses Signal bei tiefen Temperaturen auch dann zu beobachten, wenn die Probe bei einer höheren Temperatur, wie beim Sammeln atmosphärischer Proben, ausgefroren wird.

Vier Ausfrierversuche mit einem Gasphasen-Mischungsverhältnis $\text{CO}_2 : \text{ClO} \sim 1000 : 1$ und Temperaturen zwischen $T = 50 \text{ K}$ und $T = 66 \text{ K}$ zeigten kein ClO -Signal. Es kann gesagt werden, daß das mögliche ClO -Signal kleiner als ein Prozent dessen ist, das man beim Ausfrieren bei 10 K erhält. Auch für ein Mischungsverhältnis von 3×10^4 ist das ClO -Signal bei einer Ausfriertemperatur von $T = 66 \text{ K}$ kleiner als 1% des zu erwartenden. Das ESR-Spektrum, das man erhält, wenn ClO bei 66 K ausgefroren wird, entspricht im wesentlichen dem OClO -Signal, Abb. 19.

Die OClO -Konzentration beträgt einige Prozent ($\sim 4 \%$) der zu erwartenden Spinkonzentration, d.h. der Gesamtspinkonzentration, die man nach dem Ausfrieren in der CO_2 -Matrix bei 10 K beobachtet.

Auf dem so erhaltenen OClO -Signal sieht man allerdings deutliche Unterschiede gegenüber dem reinen OClO -Signal [42], das man nach Ausfrieren von OClO bei 10 K (Abb. 20 obere Kurve)

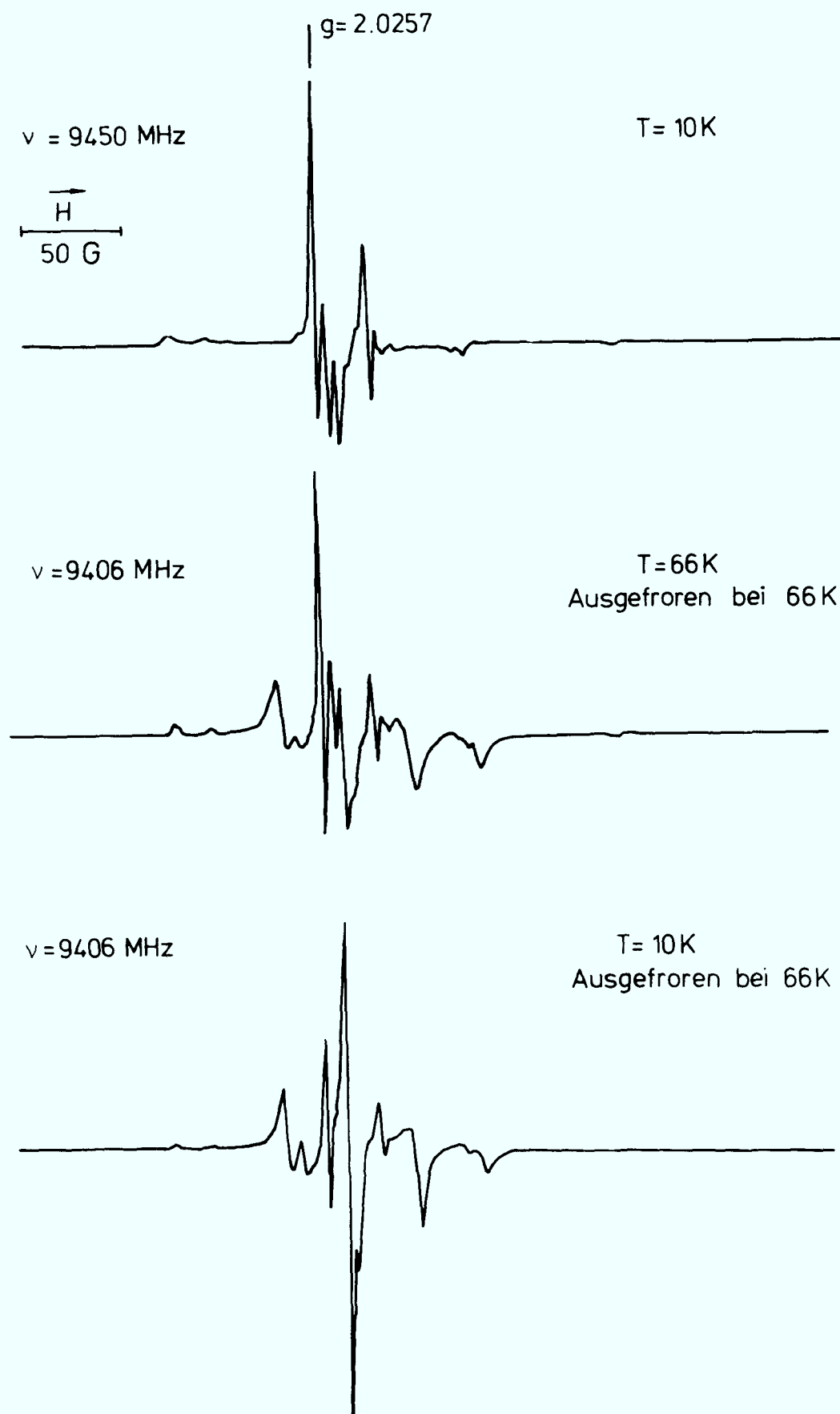


Abb. 20 ESR-Spektrum von OClo ausgefroren in einer CO_2 -Matrix bei $T=10 \text{ K}$ (obere Kurve). Spektrum von OClo ausgefroren bei $T=66 \text{ K}$ (mittlere Kurve) und anschließend gemessen bei $T=10 \text{ K}$ (untere Kurve).

beobachtet. Diese Unterschiede treten besonders stark hervor, wenn man die bei höheren Temperaturen ausgefrorene Probe anschließend bei 10 K untersucht.

Sie treten auch nach dem Ausfrieren von OClO selbst auf. In Abb. 20 ist der Vergleich einer OClO -Probe, die bei 10 K ausgefroren wurde, und einer OClO -Probe, die bei 66 K ausgefroren wurde, dargestellt. Die Unterschiede, die in den Spektren der bei 66 K ausgefrorenen Proben auftreten, deuten darauf hin, daß die Isolation während des Ausfrierens in einer CO_2 -Matrix bei 66 K nicht vollständig ist.

Eine mögliche Erklärung für die im Falle des OClO zusätzlich auftretenden Linien ist die Spin-Spin-Wechselwirkung von nahe beieinanderliegenden OClO -Molekülen.

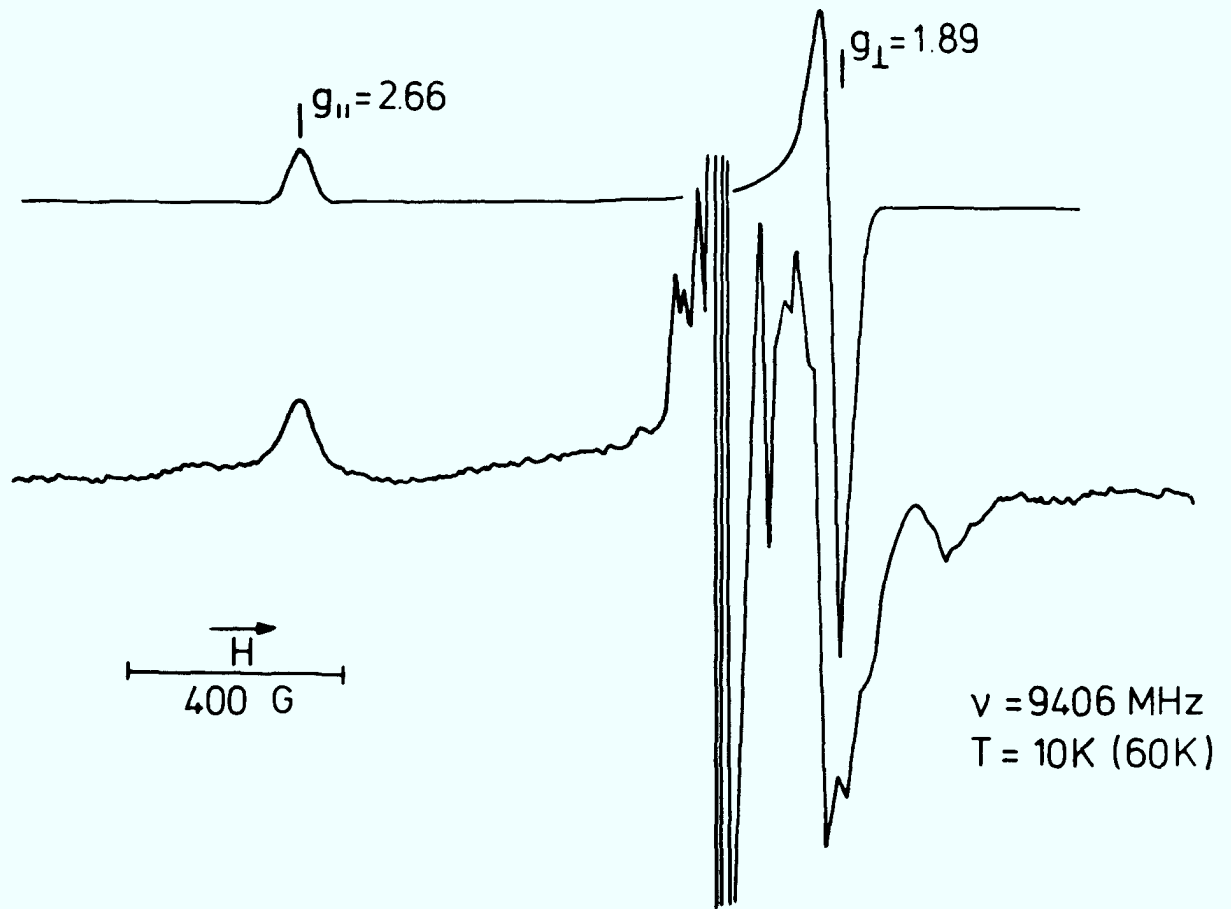


Abb. 21 Das ESR-Spektrum von Probe Nr. 15 gemessen bei $T=10\text{ K}$, nachdem die Probe auf $T=60\text{ K}$ erwärmt wurde (untere Kurve) im Vergleich mit einem simulierten Pulverspektrum für zylindersymmetrischen g -Tensor.

6. Diskussion der Ergebnisse

Die Einfrierversuche mit einer CO_2 -Matrix legen nahe, daß das breite ESR-Spektrum (Abb. 10), das sich über ungefähr 1000 G erstreckt und zu der Struktur bei 2500 G bzw. 3500 G führt, dem ClO -Radikal zugordnet werden kann. Das Spektrum tritt dann und nur dann auf, wenn ClO in der Gasphase vorhanden ist. Die Stärke des Signals ändert sich im Rahmen der Meßgenauigkeit proportional zur ClO -Konzentration in der Gasphase (Abb. 12). Ferner entspricht die Spinkonzentration in der Matrix bis auf einen Faktor 2-3 der zu erwartenden ausgefrorenen ClO -Konzentration. Die Form des ESR-Spektrums entspricht der, die wir bei einem $^2\Pi$ -Radikal erwarten, dessen Bahndrehimpuls nicht vollständig gelöscht ist.

Ein Vergleich des gemessenen Spektrums mit einem simulierten zeigt, daß das Spektrum grob als Pulverspektrum eines Radikals mit zylindersymmetrischem Tensor, mit $g_{\parallel} = 2,66$ und $g_{\perp} = 1,89$, erklärt werden kann (Abb. 21). Darüber hinaus sieht man aber zusätzliche Strukturen bei kleineren Magnetfeldern, $H < H_{\parallel}$, und auch bei höheren Magnetfeldern, $H > H_{\perp}$. Zudem tritt beim Tempern der Probe eine Struktur auf dem Signal bei $g_{\perp} = 1,89$ hervor.

Im folgenden werden wir auf diese Strukturen näher eingehen. Die Struktur, die beim Tempern der Probe bei $g_{\perp}$ auftritt, wird als Hyperfeinstrukturwechselwirkung mit dem Kernspin

$I = 3/2$ des Chlors erklärt. Die Molekülparameter, die wir hierbei gewinnen können, werden mit denjenigen verglichen, die aus der Spektroskopie am gasförmigen ClO bekannt sind. Es wird so eine weitere Bestätigung für die Interpretation des beobachteten Spektrums als ClO-Spektrum erhalten.

Auf die zusätzlichen Strukturen, die bei der Messung bei 10 K beobachtet werden, wird dann anschließend eingegangen. Diese Strukturen können dem ClO-Radikal auf verschiedenen Einbauplätzen, d.h. auf Gitter- und Zwischengitterplätzen mit unterschiedlicher Wechselwirkung im Kristallfeld, zugeordnet werden.

Danach wird auf die Frage der Stabilität des ClO in der CO₂-Matrix eingegangen und darauf wie die nach einem Erwärmen der Proben beobachteten Veränderungen im Spektrum mit Diffusionseffekten erklärt werden können.

6.1. Simulation des Spektrums

Bei der Simulation des Pulverspektrums, wie sie in Abb. 21 dargestellt ist, wurde nur die Zeemanaufspaltung berücksichtigt, und es wurde davon ausgegangen, daß der g-Tensor Zylindersymmetrie hat. In diesem Fall ist die Übergangsfrequenz für einen Übergang mit $\Delta m_S = +1$ gegeben durch

$$h\nu = g \mu_B H \quad /1/ ,$$

wobei

$$g^2 = g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta \quad /2/$$

θ ist dabei der Winkel zwischen dem angelegten Magnetfeld und der Molekülachse, m_S ist die Orientierungsquantenzahl des Spins S , $g_{\parallel}$ ist der g-Faktor für H parallel zur Molekülachse und $g_{\perp}$ entsprechend für H senkrecht zur Molekülachse.

Berücksichtigt man in nächster Näherung, daß das Cl-Atom des ClO einen Kernspin $I = 3/2$ hat, der mit dem freien Elektron wechselwirkt, und läßt man zudem die Möglichkeit zu, daß sich die drei Hauptachsenterme sowohl des g-Tensors als auch des A-Tensors unterscheiden, d.h. bei Berücksichtigung der Hyperfeinstruktur und Aufgabe der Forderung der Zylindersymmetrie, so ist die Energie E_m der Zustände in erster Näherung gegeben durch [43,44]

$$E_m = g \mu_B H m_S + A m_S m_I \quad /3/$$

m_I ist die Orientierungsquantenzahl des Kernspins

A ist der Parameter der Hyperfeinstruktur.

Bei Übergängen mit $\Delta m_S = 1$ und $\Delta m_I = 0$ ist die Übergangsfrequenz ν gegeben durch:

$$h\nu = g \mu_B H + A m_I \quad /4/$$

wobei jetzt

$$g^2 = (g_x^2 \cos^2 \phi + g_y^2 \sin^2 \phi) \sin^2 \theta + g_z^2 \cos^2 \theta \quad /5/$$

und

$$g^2 A^2 = (g_x^2 A_x^2 \cos^2 \phi + g_y^2 A_y^2 \sin^2 \phi) \sin^2 \theta + g_z^2 A_z^2 \cos^2 \theta \quad /6/$$

ϕ ist dabei der Winkel zwischen der X-Achse und der Projektion von H auf die X-Y-Ebene. Die Z-Achse liegt parallel zur Molekülachse.

Bei einer Einkristallprobe kann durch Drehen des Kristalls im Magnetfeld und durch Beobachtung der jeweiligen Resonanzfelder in Verbindung mit dieser Formel die Bestimmung der g- und A-Werte erfolgen.

In einer ausgefrorenen Matrix wird keine geordnete Kristallstruktur vorliegen, sondern die Matrix wird polykristallin oder glasartig sein. Die Lage der Molekülachsen der ausgefrorenen Radikale werden ebenfalls ungeordnet sein; d.h. alle Winkelpaare θ und ϕ treten mit gleicher Wahrscheinlichkeit auf. Beobachtet wird ein sogenanntes Pulverspektrum, das man sich als Überlagerung von Einkristalllinien vorstellen kann, wobei die einzelnen Linien entsprechend der Größe der Raumwinkelbereiche gewichtet sind, für die die Resonanzbedingung jeweils erfüllt ist.

Die Wahrscheinlichkeit, daß das Molekül in dem Raumwinkel Ω liegt, ist $P(\theta, \phi) = 1/4\pi \sin\theta d\theta d\phi$.

Die Intensität der Absorption $I(H)$ in Abhängigkeit vom Magnetfeld H ist für ein Pulverspektrum gegeben durch [45]

$$I(H_0) \propto \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} K(\theta, \phi) L(H(\theta, \phi) - H_0) \sin\theta d\theta \quad //$$

Dabei ist $K(\theta, \phi)$ die Übergangswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit vom Winkel und $L(H(\theta, \phi) - H_0)$ die Einkristalllinienform, z.B. eine Gauss- oder eine Lorentzverteilung.

Im Falle der Zylindersymmetrie reduziert sich das Integral auf eine Integration über $\sin\theta d\theta = d(\cos\theta)$. Bei der weiter hinten besprochenen Simulation des Spektrums, unter Annahme von verschiedenen Einbaustellen wird dieses Integral numerisch berechnet. $H(\theta)$ wird zuerst in Abhängigkeit von $\cos\theta$ berechnet und die Integration dann mit dem Simpsonschen-Integrationsverfahren durchgeführt.

Für die Simulation der Verteilung bei Aufgabe der Forderung nach Zylindersymmetrie wurde auf ein Verfahren von Griscom et al. [46] zurückgegriffen. Hierbei wird zunächst für die Einkristalllinienform eine δ -Verteilung angenommen und die Verteilung $I(H_0)$ berechnet, anschließend wird diese Verteilung mit einer geeigneten Linienform gefaltet. Die Verteilung $I(H_0)$ wird bei diesem Verfahren durch Berechnung des Resonanzfeldes H_0 in Abhängigkeit von $\cos\theta$ und ϕ und Aufsummation der Häufigkeit, mit der das Resonanzfeld im Bereich $H \pm \Delta H$ liegt, wobei jeweils mit der Übergangswahrscheinlichkeit $K(\theta, \phi)$ gewichtet wird. Erhalten wird so eine Histogrammdarstellung der Intensität in Abhängigkeit von H_0 .

Für die Abhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeit von dem Winkel zwischen Magnetfeld und Molekülachse verwenden wir den Ausdruck $K(\theta) \propto \frac{1}{g} [g_1^2 (g''^2/g_1^2 + 1)]$. Es wird nur die Ab-

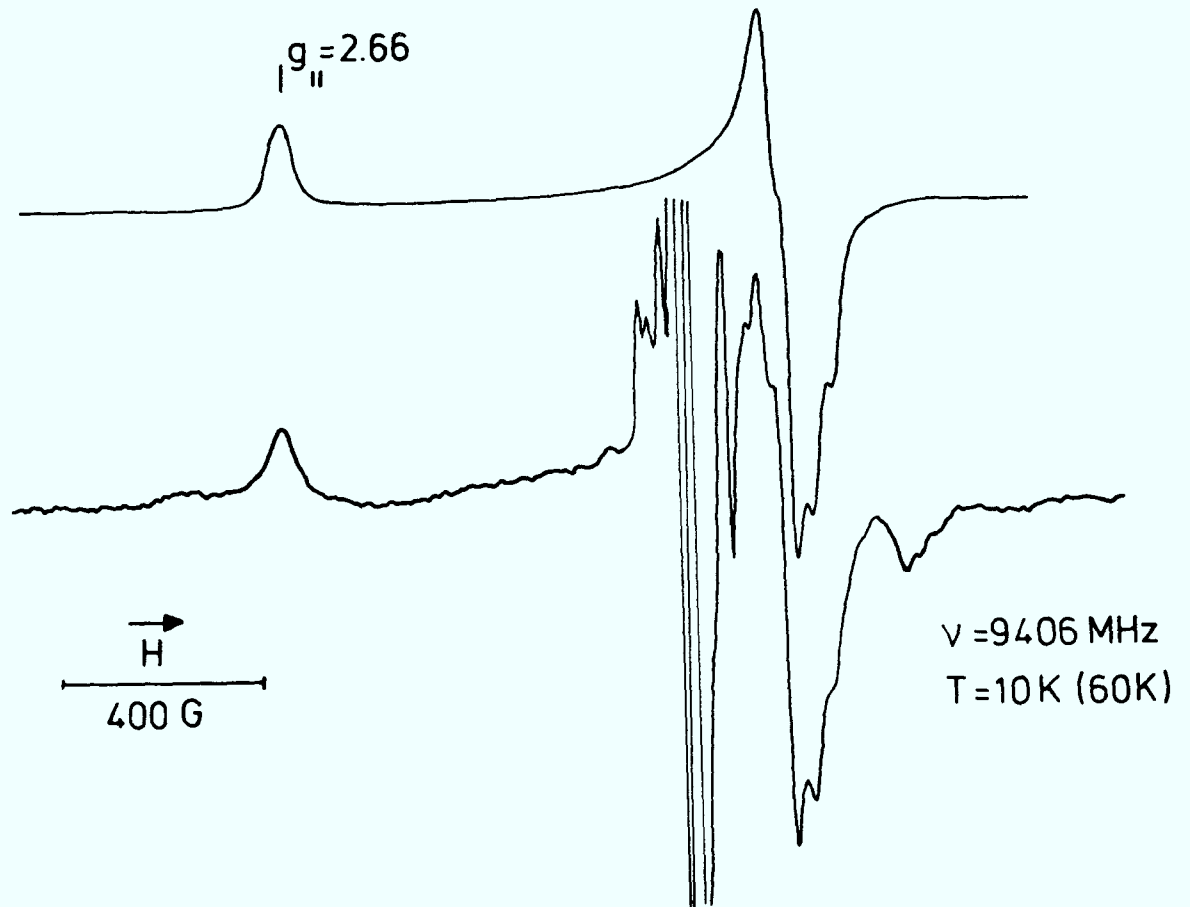


Abb. 22 Das ESR-Spektrum von Probe Nr. 15 nach Tempern bei 60 K (untere Kurve), im Vergleich mit einem simulierten Spektrum. In der Simulation wurde eine Hyperfeinstrukturwechselwirkung mit einem Kernspin $I=3/2$, entsprechend dem Kernspin des Cl, angenommen. Die Parameter der Simulation sind : $g_x=1.8888$, $g_y=1.899$, $g_z=2.66$ und $A_x=110 \text{ MHz}$, $A_y=15 \text{ MHz}$, $A_z=50 \text{ MHz}$. Einkristalllinienform ist eine Lorentzverteilung mit 35 G Halbwertsbreite.

hängigkeit von θ berücksichtigt, da bei einem kleinen Unterschied von g_x und g_y , wie er bei ClO beobachtet wird, die ϕ -Abhängigkeit nicht ins Gewicht fällt. Der Ausdruck in der eckigen Klammer ist der bei Abragam und Bleaney [43] angegebene Ausdruck. Der Faktor $\frac{1}{g}$ berücksichtigt, daß dort die Übergangswahrscheinlichkeit für eine Variation der Frequenz abgeleitet wurde, hier aber das Spektrum für eine Variation des Magnetfeldes berechnet wird (siehe hierzu Krongelb und Strandberg [47]).

6.2. Simulation der Hyperfeinstruktur

Zunächst wird auf die Struktur eingegangen, die nach dem Tempern bei $g_{\perp} = 1,89$ sichtbar wird. Wir interpretieren diese Struktur als Hyperfeinaufspaltung durch einen Kernspin $I = 3/2$, wie er den beiden Isotopen des Chlors ^{35}Cl und ^{37}Cl entspricht, und gehen bei einer Simulation des Spektrums, mit der wir diese Interpretation bekräftigen, von Formel /4/ für das Resonanzmagnetfeld aus. Das Pulverspektrum wird, wie oben erwähnt, mit dem Histogrammverfahren von Griscom et al. [46] gewonnen. Die Parameter für die g- und A-Tensoren werden in einem Trial-and-Error-Verfahren aus dem Vergleich des gemessenen mit den simulierten Spektren bestimmt.

Abb. 22 zeigt das Spektrum von Probe 15 nach dem Tempern bei 60 K im Vergleich mit einem simulierten Spektrum. g_z , der g-Wert parallel zur Molekülachse, ist wie bereits erwähnt durch die Lage des Peaks bei $H = 2500$ G gegeben. Über die Hyperfein-

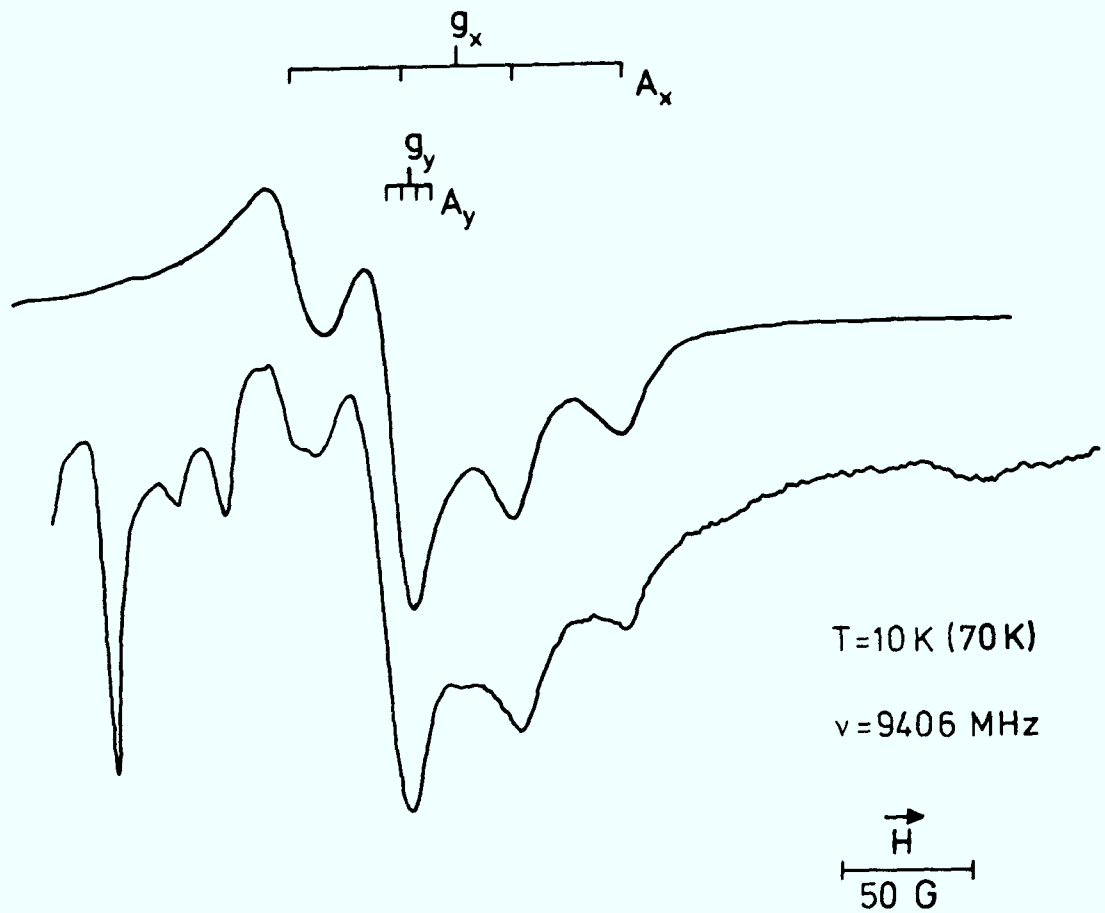


Abb. 23 Deutung der $g_{\perp}$ -Struktur als Hyperfeinstrukturaufspaltung durch einen Kernspin $I=3/2$. Nach Tempern bei 70 K gemessenes Spektrum (untere Kurve), simuliertes Spektrum (obere Kurve). Die Parameter der Simulation sind : $g_x=1.8888$, $g_y=1.899$, $g_z=2.66$ und $A_x=110\text{ MHz}$, $A_y=15\text{ MHz}$, $A_z=50\text{ MHz}$. Einkristalllinienform ist eine Lorentzverteilung mit 20 G Halbwertsbreite.

strukturkomponente in dieser Richtung können nur grobe Angaben gemacht werden, da auch nach dem Tempern keine Aufspaltung des Peaks sichtbar wird. Allerdings ist zu erkennen, daß die Peakbreite beim Tempern schmaler wird. Aus der Breite des Peaks bei 10 K (77 K) können wir schließen, daß $A_z \leq 55$ MHz sein wird.

Die interessierende Struktur bei $g_{\perp}$, die sich bei der 10 K (60 K) Messung schon andeutet und nach weiterem Erwärmen noch deutlicher hervortritt, kann interpretiert werden, wenn wir von den in Abb. 23 im Strichspektrum angedeuteten Parametern ausgehen. Die Komponente mit der größeren Hyperfeinaufspaltung sei mit x bezeichnet; g_x und A_x können wie im Strichspektrum angedeutet dem gemessenen Spektrum entnommen werden.

Die Werte für die y-Komponente sind hingegen nur ungenau zuzuordnen. Es kann lediglich gesagt werden, daß die y-Hyperfeinstrukturkomponente viel kleiner ist als die x-Komponente, $A_y \ll A_x$, und daß g_y größer ist als g_x . In Tab. I ist zusammengefaßt, in welchen Grenzen die Parameter gewählt werden können, ohne die Simulation entscheidend zu verschlechtern.

Das Verhalten der Proben, d.h. das Hervortreten dieser Struktur beim Tempern, kann durch Veränderung der Einkristalllinienbreite simuliert werden. In Abb. 22, dem Vergleich mit der Probe nach Tempern bei 60 K, ist die Linienbreite des simulierten Spektrums 35 G; in Abb. 23, dem Vergleich nach dem Tempern bei 77 K, ist sie 20 G. In beiden Fällen wurde die Lorentzlinienform verwendet.

Bei der Simulation, wie sie in Abb. 22 und Abb. 23 zu sehen ist, wurde berücksichtigt, daß Chlor in den beiden Isotopen ^{35}Cl und ^{37}Cl mit einem Isotopenverhältnis von $^{35}\text{Cl} : ^{37}\text{Cl} = 3 : 1$ auftritt. Die Hyperfeinaufspaltung bei ^{37}Cl aufgrund des kleineren kernmagnetischen Moments ist [48]

$$\mu(^{37}\text{Cl}) = 0,83 \cdot \mu(^{35}\text{Cl}) .$$

Die angegebenen Parameter beziehen sich auf ^{35}Cl . Aus den Simulationsversuchen sieht man, daß sich der Einfluß durch die unterschiedlich starke Hyperfeinstrukturaufspaltung von ^{35}Cl und ^{37}Cl nicht beobachten lassen wird.

Bei der Simulation wurde die Quadrupolwechselwirkung, die bei ESR-Spektren von Moleküle, die ein Chloratom enthalten, oft einen deutlichen Effekt bewirkt [37,42], nicht berücksichtigt. Ihr Einfluß wird bei der beobachteten Auflösung schwer auszumachen sein.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Übereinstimmung des simulierten Spektrums mit dem gemessenen deutlich zeigt, daß sich die Struktur des Spektrums bei geeigneter Wahl der g- und A-Parameter durch die Hyperfeinstrukturwechselwirkung mit einem Kernspin $I = 3/2$, wie er dem Kernspin des Chlors entspricht, interpretieren läßt. In den beiden folgenden Abschnitten werden diese aus dem Spektrum gewonnenen Parameter mit Molekülparametern, die aus den ClO-Gasphasenspektren bekannt sind, in Relation gesetzt.

Tabelle I: g- und A-Parameter für ClO in CO₂

$$\begin{array}{ll} g_x & = 1,8888 \pm 0,002 & |A_x| & = 111 \pm 6 \text{ MHz} \\ g_y - g_x & = 0,01 \pm 0,003 & |A_y| & \leq 20 \text{ MHz} \\ g_z & = 2,66 \pm 0,01 & |A_z| & \leq 55 \text{ MHz} \end{array}$$

6.3. Vergleich mit Molekülparametern

6.3.1. g-Tensor

Um die aus dem Matrixspektrum gewonnenen Parameter mit aus der Gasphase bekannten Molekülparametern in Relation zu setzen, kann auf die Behandlung der ESR-Spektren 2-atomiger Π -Radikale im Festkörper zurückgegriffen werden. Die Abhängigkeit der g-Werte von dem Molekülparameter λ , der Spin-Bahn-Wechselwirkungskonstante, und Δ , der Stärke der Wechselwirkung mit dem umgebenden Kristallfeld, wurde für die Beschreibung von O_2^- -Farbzentren in Alkalihalogenid-Kristallen von Känzig und Cohen [49] abgeleitet und ist vielfach bei der Diskussion der ESR-Spektren von 2-atomigen Π -Radikalen, wie NO und O_2^- , sowohl von matrixisolierten [22] als auch auf Zeolith-Oberflächen-adsorbierten Molekülen z.B. [24] angewendet worden. Der Grundzustand des ClO ist

$$(1\sigma)^2 (2\sigma)^2 (3\sigma)^2 (4\sigma)^2 (1\pi)^4 (5\sigma)^2 (6\sigma)^2 (7\sigma)^2 (2\pi)^4 (3\pi)^3 \quad [50]$$

Das Energieniveauschema der obersten Molekülorbitale ist in Abb. 24 aufgetragen.

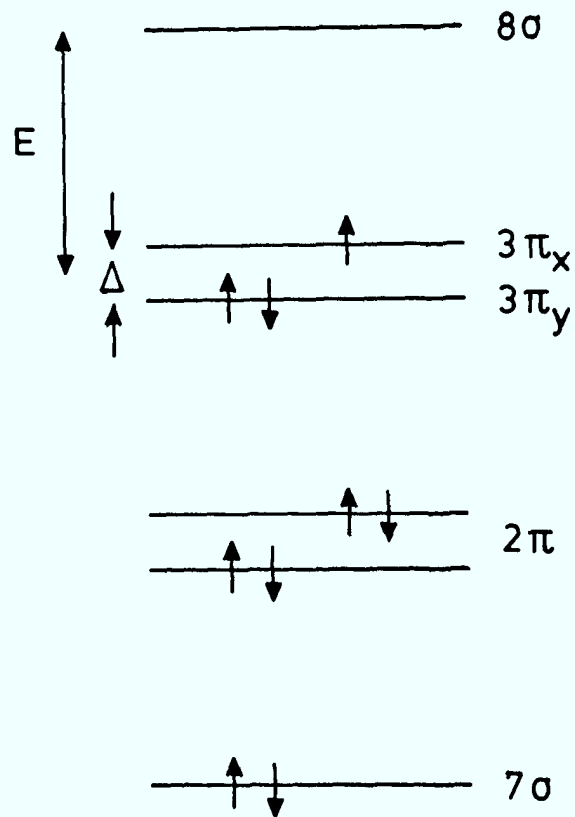


Abb. 24 Schematisches Diagramm der oberen Molekülorbitale des ClO. Δ ist die Energie der Aufspaltung der 3π -Orbitale durch die Wechselwirkung mit dem umgebenden Kristallfeld. E ist der Abstand der 3π -Orbitale zu einem angeregten σ -Niveau.

Durch die Wechselwirkung mit dem umgebenden Kristallfeld ist das 3π -Niveau aufgespalten in $3\pi_x$ - und $3\pi_y$ -Niveaus, die Aufspaltungsenergie ist Δ . Durch die Aufhebung der Entartung der π_x - und π_y -Niveaus wird der Bahndrehimpuls des freien Elektrons um die z-Achse, die Molekülachse, unterdrückt.

Durch Spin-Bahnwechselwirkung, charakterisiert durch die Spin-Bahnkopplungskonstante λ , werden die nahe beieinanderliegenden Niveaus allerdings wieder gemischt und die Unterdrückung des Bahndrehimpulses teilweise aufgehoben.

Die Berücksichtigung dieser beiden Wechselwirkungen, der Spin-Bahnwechselwirkung und der Aufspaltung des 3π -Niveaus durch das Kristallfeld, führt zu der Aufspaltung des g-Wertes in $g_{\perp}$ und $g_{\parallel}$.

Wird in weiterer Näherung auch die Wechselwirkung zwischen dem 3π -Niveau und dem nächsten angeregten σ -Niveau betrachtet - der Energieabstand ist mit E bezeichnet - so spaltet $g_{\perp}$ in die beiden Terme g_x und g_y auf.

Die Formeln für die Hauptachsenterme des g-Tensors sind von Känzig und Cohen [49] ausgehend von diesem Bild abgeleitet worden, sie sind gegeben durch:

$$g_x = g_e \left(\frac{\Delta^2}{\lambda^2 + \Delta^2} \right)^{1/2} - \frac{\lambda}{E} \left[- \left(\frac{\lambda^2}{\lambda^2 + \Delta^2} \right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta^2}{\lambda^2 + \Delta^2} \right)^{1/2} + 1 \right]$$

$$g_y = g_e \left(\frac{\Delta^2}{\lambda^2 + \Delta^2} \right)^{1/2} - \frac{\lambda}{E} \left[+ \left(\frac{\lambda^2}{\lambda^2 + \Delta^2} \right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta^2}{\lambda^2 + \Delta^2} \right)^{1/2} - 1 \right] \quad /8/$$

$$g_z = g_e + 2 \left(\frac{\lambda^2}{\lambda^2 + \Delta^2} \right)^{1/2}$$

l ist eine Korrektur des Bahndrehimpulses um die Molekülachse, die durch Wechselwirkung mit dem Kristallfeld und einer Beimischung von Kristallfeldwellenfunktionen zur Molekülwellenfunktion erklärt wird; im freien Radikal ist $l = 1$.

Die Besetzungsverhältnisse der Energieniveaus für O_2^- sind analog zu denen von ClO , abgesehen von den unterschiedlichen Hauptquantenzahlen. Bei NO ist das antibindende π -Niveau dagegen nur mit einem Elektron besetzt. In der Gasphase drückt sich dieser Unterschied zu O_2^- und ClO dadurch aus, daß beim NO -Molekül der π -Zustand nicht invertiert ist; Grundzustand ist der $^2\Pi_{1/2}$ -Zustand. Der Unterschied besteht im Vorzeichen der Feinstrukturkonstante λ .

Aus den bei der Simulation verwendeten Parametern lassen sich mit den oben angegebenen Formeln in einem iterativen Verfahren die Werte Δ/λ , λ/E und l bestimmen. Sie ergeben sich zu

$$\Delta/\lambda = 2.81 \pm 2 \%$$

$$\lambda/E = 8.4 \times 10^{-3} \pm 30 \%$$

$$l = 0.98 \pm 2 \%$$

bei $\lambda = 318 \text{ cm}^{-1}$ [51] folgt hieraus

$$\Delta = 894 \text{ cm}^{-1}$$

$$E = 37860 \text{ cm}^{-1}$$

Einen ersten, sehr groben Anhaltspunkt für die Wechselwirkungsstärke im CO_2 -Kristall erhalten wir, wenn wir mit der Wechselwirkungsenergie zwischen Quadrupolen im CO_2 -Kristall vergleichen. Sie ist mit $E_q = 807 \text{ cm}^{-1}$ berechnet [52].

Die hier bestimmten Parameter können auch mit denen verglichen werden, die sich aus den Werten für ClO in KClO_3 [18] bestimmen lassen. Die g -Werte sind mit $g_x = 1.9992$; $g_y = 2.0151$; $g_z = 2.166$ angegeben.

Hieraus ergeben sich für ClO in KClO_3 :

$$\Delta/\lambda = 16.67$$

$$\lambda/E = 8.46 \times 10^{-3}$$

$$l = 1.367$$

Handelt es sich in beiden Fällen um das Spektrum des ClO -Radikals, so zeigen diese Werte, daß das Löschen des Bahndrehimpulses im KClO_3 -Kristall stärker ist als in CO_2 . Die λ/E -Werte sind gleich. Die große Abweichung des l -Wertes von 1 deutet allerdings an, daß die Molekülorbitale des ClO in KClO_3 stark durch das umgebende Kristallfeld gestört sind.

Die Anregungsenergie E des benachbarten Σ -Zustands wird im Kristallfeld nicht zu stark beeinflusst und kann auch mit der Anregungsenergie des gasförmigen ClO verglichen werden. Der tiefste von Basco und Morse [51] beobachtete Σ -Zustand

hat eine Anregungsenergie von 58451 cm^{-1} . Aus der Größe der Λ -Aufspaltung, beobachtet im Mikrowellenspektrum des ClO , schließen Amano et al. [53] auf einen effektiven Σ -Zustand, der 35200 cm^{-1} über dem Π -Grundzustand liegt. (Bei Amano et al. ist diese Energie mit 31200 cm^{-1} angegeben, die mit der Spin-Bahnkopplungskonstante $\lambda = 282 \text{ cm}^{-1}$ [30] abgeleitet wurde; mit dem Wert $\lambda = 318 \text{ cm}^{-1}$ [51] ergibt sich die etwas höhere Anregungsenergie.)

Die Anregungsenergie E , die sich aus dem ClO -Spektrum in der CO_2 -Matrix ergibt, stimmt gut mit den anderen Werten überein. Allerdings sei vor einer Überbetonung dieses Punktes gewarnt angesichts des großen Fehlers bei der Bestimmung von λ/E . Richtiger ist es zu sagen, daß sich das gemessene ESR-Spektrum in CO_2 mit den Werten von λ/E , die sich aus den Werten des gasförmigen ClO und des ClO im KClO_3 entnehmen lassen, sehr gut simulieren läßt, Abb. 23.

6.3.2. A-Tensor

Die Verhältnisse der drei Hyperfeinstrukturterme, wie sie bei der Simulation in Abb. 23 verwendet wurden, sind vergleichbar mit den Verhältnissen bei anderen Π -Radikalen wie N_2^- [54], $\text{O}^{16}\text{O}^{17-}$ [55], Se_2^- und SSe^- [56] in Alkalihalogenidkristallen oder NO in NH_3OHCl [57]. In allen Fällen ist A_x größer als A_y , wobei sich das freie Elektron in dem π_x -Orbital befindet. Es gilt ferner auch $A_x > A_z$, wenn nicht wie in den Fällen von Se_2^- und SSe^- in KJ die Abweichung des g_z -Wertes von g_e sehr groß ist (für Se_2^- in KJ ist $g_z = 3,71$).

Bei Berücksichtigung des Bahndrehimpulses des freien Elektrons ist der Hyperfeinwechselwirkungsterm des Hamiltonoperators $\mathcal{H}_{\text{HFS}}$ gegeben durch

$$\mathcal{H}_{\text{HFS}} = 2\mu_B \frac{\mu_I}{I} \left[\frac{\vec{L} \cdot \vec{I}}{r^3} + \left(\frac{3(\vec{I} \cdot \vec{r})(\vec{r} \cdot \vec{S})}{r^5} - \frac{\vec{I} \cdot \vec{S}}{r^3} \right) + \frac{8\pi}{3} \delta(r) \vec{I} \cdot \vec{S} \right] \quad /9/$$

Hier ist $g_e = 2$ gesetzt. μ_B ist das Bohrsche Magneton und μ_I das magnetische Moment bei dem Kernspin $\vec{I}$. $\vec{r}$ ist der Vektor zwischen dem Kern mit dem Spin $\vec{I}$ und dem Elektron mit dem Spin $\vec{S}$ und dem Bahndrehimpuls $\vec{L}$. Der erste Term beschreibt die Wechselwirkung des Bahndrehimpulses mit dem Kernspin, der zweite Term ist die Dipol-Dipol-Wechselwirkung des Elektrons mit dem Kernspin und der letzte Term ist die Fermi-Kontakt-Wechselwirkung.

Ausgehend von diesem Hamiltonoperator leiten Zeller, Shuey und Känzig [55,58,59] die Hauptachsenterme des Hyperfeintensors für $^{16}\text{O}^{17}\text{O}^-$ ab. Bei ihrer Ableitung implizieren sie, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons beim O_2^- -Molekül auf jedem der Kerne gleich $1/2$ ist. Geben wir diese Annahme auf, so sind die Hauptachsenterme für ClO gegeben durch:

$$\begin{aligned} A_x &= 2\mu_B \frac{\mu_I}{I} \left[\frac{8\pi}{3} \cos 2\alpha |\psi(0)|^2 + \frac{1}{5} \cos 2\alpha \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_0^S + \frac{3}{5} (1 - \sin 2\alpha) \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_2^S \right] \\ A_y &= 2\mu_B \frac{\mu_I}{I} \left[\frac{8\pi}{3} \cos 2\alpha |\psi(0)|^2 + \frac{1}{5} \cos 2\alpha \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_0^S - \frac{3}{5} (1 - \sin 2\alpha) \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_2^S \right] \\ A_z &= 2\mu_B \frac{\mu_I}{I} \left[\frac{8\pi}{3} |\psi(0)|^2 - \frac{2}{5} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_0^S + 2 \sin 2\alpha \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_2^S \right] \end{aligned} \quad /10/$$

Hier ist $\sin 2\alpha$ mit dem Wert Δ/λ von Formel /8/ durch die Relation $\sin 2\alpha = (1 + (\frac{\Delta}{\lambda})^2)^{-\frac{1}{2}}$ verbunden.

Die Hyperfeinstrukturaufspaltung wird durch folgende Parameter bestimmt : a) $|\psi(0)|^2$, die Dichte des ungepaarten Elektrons am Kern des Chloratoms - ein Beitrag durch s- oder d-Orbitale des Chloratoms zur Elektronenwellenfunktion - und b) $\langle r^{-3} \rangle$ dem Mittelwert von r^{-3} - dem Beitrag durch die p-Orbitale des Chloratoms. r ist der Abstand zwischen freiem Elektron und Chlorkern.

In erster Näherung läßt sich die Wellenfunktion des freien Elektrons des ClO als Linearkombination von 3p-Chlor- und 2p-Sauerstofforbitalen schreiben

$$\psi = \sqrt{\rho_{Cl}} |3p_{Cl}\rangle + \sqrt{\rho_O} |2p_O\rangle$$

und damit wird

$$\langle r^{-3} \rangle = \langle r^{-3} \rangle_{ClO} \approx \rho_{Cl} \langle r^{-3} \rangle_{Cl} .$$

Man erhält so aus dem Wert $\langle r^{-3} \rangle_{ClO}$, dem Mittelwert im ClO-Molekül, bei bekanntem Wert von $\langle r^{-3} \rangle_{Cl}$, dem Mittelwert im Cl-Atom, einen Anhaltspunkt für die Wahrscheinlichkeit ρ_{Cl} , mit der das freie Elektron des ClO-Moleküls beim Chloratom ist.

In der von Zeller et al. [55] zur Interpretation der $^{16}O^{17}O^-$ -Hyperfeinstruktur benutzten Formel unterscheiden sich die Werte $\langle r^{-3} \rangle$ in der Art der Mittelung. $\langle r^{-3} \rangle^1$ ist eine Mit-

telung über die Bahnmomentdichte und $\langle r^{-3} \rangle^S$ sind zwei verschiedene Mittelungen über die Spindichte [59]

$$\begin{aligned} \langle r^{-3} \rangle_0^S &= \frac{1}{\langle 1-3\cos^2\theta \rangle} \left\langle \frac{1-3\cos^2\theta}{r^3} \right\rangle \\ \langle r^{-3} \rangle_2^S &= \frac{1}{\langle \sin^2\theta \rangle} \left\langle \frac{\sin^2\theta}{r^3} \right\rangle \end{aligned} \quad /11/$$

Für ein p-Elektron gilt $\langle 1-3\cos^2\theta \rangle = \frac{2}{5}$ und $\langle \sin^2\theta \rangle = \frac{4}{5}$ [60].

Für Hartree Fock Atom Wellenfunktionen sind die drei Werte von $\langle r^{-3} \rangle$ gleich, sie unterscheiden sich aber leicht für Mehrelektronenmolekülwellenfunktionen, wobei der Unterschied nicht sehr groß ist, wie ein Vergleich der unterschiedlichen Werte in $\langle r^{-3} \rangle$, die sich aus den Gasphasenspektren bestimmen lassen, zeigt (Tab. II). Gehen wir von einem einzigen $\langle r^{-3} \rangle$ Wert aus, so führen die Formeln /10/ im Grenzfall der vollständigen Unterdrückung des Bahndrehimpulses zu

$$\begin{aligned} A_x &= 2\mu_B \frac{\mu_I}{I} \left[\frac{8\pi}{3} |\psi(0)|^2 + \frac{4}{5} \rho_{Cl} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{Cl} \right] \\ A_y &= 2\mu_B \frac{\mu_I}{I} \left[\frac{8\pi}{3} |\psi(0)|^2 - \frac{2}{5} \rho_{Cl} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{Cl} \right] \\ A_z &= 2\mu_B \frac{\mu_I}{I} \left[\frac{8\pi}{3} |\psi(0)|^2 - \frac{2}{5} \rho_{Cl} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{Cl} \right] \end{aligned} \quad /12/$$

Der anisotrope Anteil entspricht somit der wohlbekannten Hyperfeinstrukturaufspaltung für ein Elektron in einem p_x -Niveau [61]. (Die Wellenfunktion des freien Elektrons ist in der Beschreibung von Zeller et al. [55] gegeben durch

$$\psi = \cos\alpha |\pi_x\rangle + \sin\alpha |\pi_y\rangle$$

d.h. im Grenzfall der vollständigen Unterdrückung des Bahndrehimpulses ist $\cos\alpha = 1$ und damit $\cos 2\alpha = 1$.)

Die Hyperfeinstrukturterme, die aus der Simulation des ClO-Spektrums gewonnen wurden, sind nur recht ungenau bestimmt. Für A_y und A_z können nur grobe Angaben gemacht werden, da eine Aufspaltung durch diese Terme nicht beobachtet wird. Und auch bei dem Term A_x muß beachtet werden, daß bei der Simulation des Spektrums der Quadrupolterm nicht mit berücksichtigt wurde.

Aus $A_x - A_y$ kann eine Abschätzung von $\langle r^{-3} \rangle$ erhalten werden.

Bei $A_x = 110$ MHz und $0 \leq A_y \leq \pm 20$ MHz erhält man mit

$$2\mu_B \frac{\mu_I(^{35}\text{Cl})}{I} = 7,698 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 \text{ MHz} \quad [48]$$

$$\langle r^{-3} \rangle_2^S = (1.8 \pm 0.3) \times 10^{25} \text{ cm}^{-3}$$

Der Wert von $\langle r^{-3} \rangle$ kann mit dem aus Gasphasen-Mikrowellenspektren [32,33] und -ESR-Spektren [31] bekannten Wert verglichen werden. Aus diesen Spektren kann man $\langle r^{-3} \rangle_2^S = 1.9 \times 10^{25} \text{ cm}^{-3}$ entnehmen. Das heißt, der aus dem Matrixspektrum abgeleitete Wert stimmt mit dem aus der Gasphase bekannten Wert überein.

Um einen Anhaltspunkt für die Verhältnisse der Hyperfeinstrukturterme des matrixisolierten ClO zu erhalten, kann man andererseits auch mit den aus der Gasphase bestimmten Werten für $\langle r^{-3} \rangle$ und den oben angegebenen Formeln die zu erwartenden Hyperfeinstrukturterme berechnen.

Aus den von Kakar et al. [33] bestimmten Gasphasen-Hyperfeinstrukturparametern kann man entnehmen:

Tabelle II

$$\langle r^{-3} \rangle_0^S = 2 \times 10^{25} \text{ cm}^{-3} \quad 2\mu_B \frac{\mu_I}{I} \cdot \frac{8\pi}{3} |\psi(0)|^2 = 14 \text{ MHz}$$

$$\langle r^{-3} \rangle_2^S = 1.88 \times 10^{25} \text{ cm}^{-3}$$

$$\langle r^{-3} \rangle_1^L = 1.77 \times 10^{25} \text{ cm}^{-3}$$

Damit erhält man

$$A_x = 101 \text{ MHz}$$

$$A_y = -16.3 \text{ MHz}$$

$$A_z = 40 \text{ MHz}$$

D.h. trotz der recht groben Aussagen, die man aus der Simulation erhält, kann man sagen, daß das ESR-Spektrum, das man beim Ausfrieren von ClO nach einem Tempern der Probe beobachtet, gut mit dem für das ClO zu erwartenden übereinstimmt.

6.4. Verschiedene Einbaustellen

Das Spektrum von in CO₂ ausgefrorenem ClO (Probe Nr. 15, Abb. 10) zeigt bei T = 10 K, daß die Linienform bei kleineren Magnetfeldern (H < 2600 G) strukturiert ist. Beim Tempern ändert

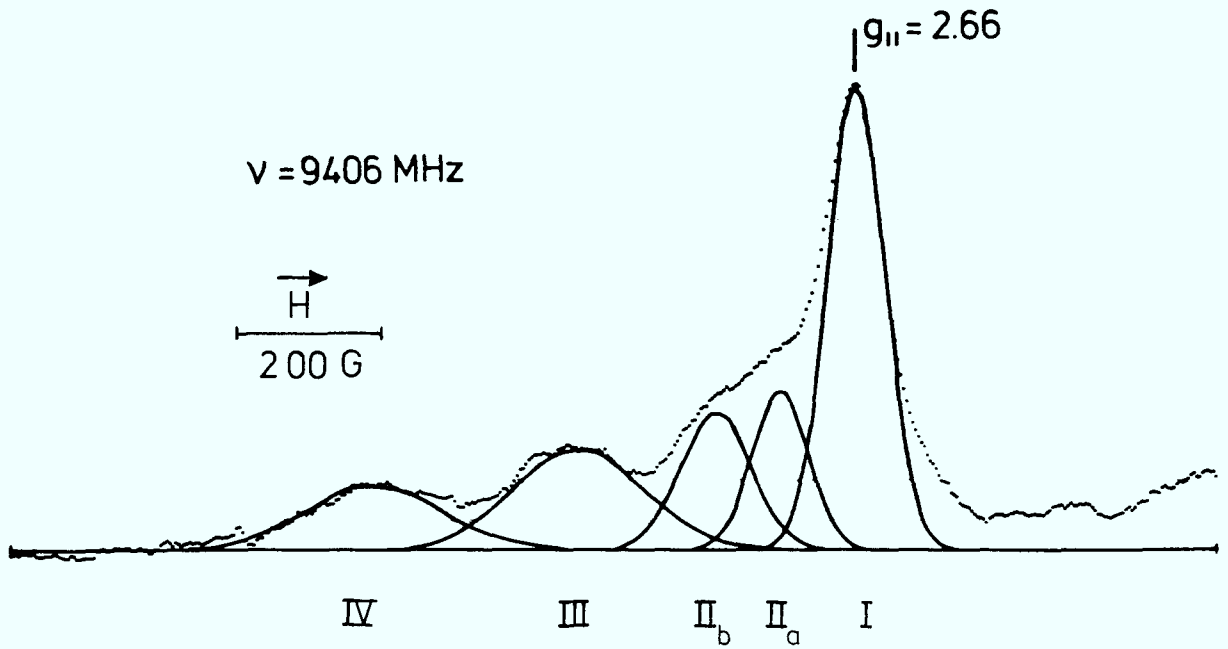


Abb. 25 Die Struktur auf der Linie bei $g_{||}$ (Probe Nr. 15), kann als Überlagerung der Spektren von ClO auf verschiedenen Einbauplätzen gedeutet werden. Die $g_{||}$ -Linien der einzelnen Einbauplätze wurden durch Gaussverteilungen angepaßt.

sich diese Struktur. Die Linien bei kleineren Magnetfeldern nehmen stärker ab. Parallel hierzu ändert sich auch die Struktur bei Magnetfeldern $H > H_e$, was andeutet, daß diese Strukturen miteinander korrelieren. Dies führt zu der Interpretation, daß es sich um ClO-Radikale auf verschiedenen Einbaustellen handelt, wobei die Strukturen bei $H < H_e$ den $g_{\parallel}$ -Werten und die Strukturen bei $H > H_e$ den dazugehörigen $g_{\perp}$ -Werten entsprechen. Ein unterschiedliches Diffusionsverhalten der einzelnen Einbaustellen führt zu der Veränderung der Struktur beim Tempern.

In Abb. 25 ist angedeutet, wie sich die Struktur bei den kleineren Magnetfeldern durch die Überlagerung von Gaussverteilungen grob interpretieren ließe. Aus der Lage der Linien, die das jeweilige $g_{\parallel}(X)$ bestimmt, kann unter Verwendung der oben angegebenen Formel /8/ $\Delta/\lambda(X)$ und damit der dazugehörige $g_{\perp}(X)$ -Wert berechnet werden. Im folgenden werden wir uns auf eine Zylindersymmetrie des g -Tensors beschränken, die Terme in λ/E in Gl. /8/ werden also vernachlässigt. Eine Simulation mit diesen $g_{\parallel}$ - und $g_{\perp}$ -Werten liefert keine gute Übereinstimmung mit der Form des gemessenen Spektrums. Im Gegensatz zu den experimentellen Spektren treten bei der Simulation zu starke Linien bei den jeweiligen $g_{\perp}$ -Werten auf.

Taylor und Bray [62] weisen darauf hin, daß bei einer glasartigen Matrix die Wechselwirkung mit dem Kristallfeld nicht scharf definiert ist, sondern durch die Ungeordnetheit der Glasstruktur die lokale Umgebung um eine Einbaustelle variiert.

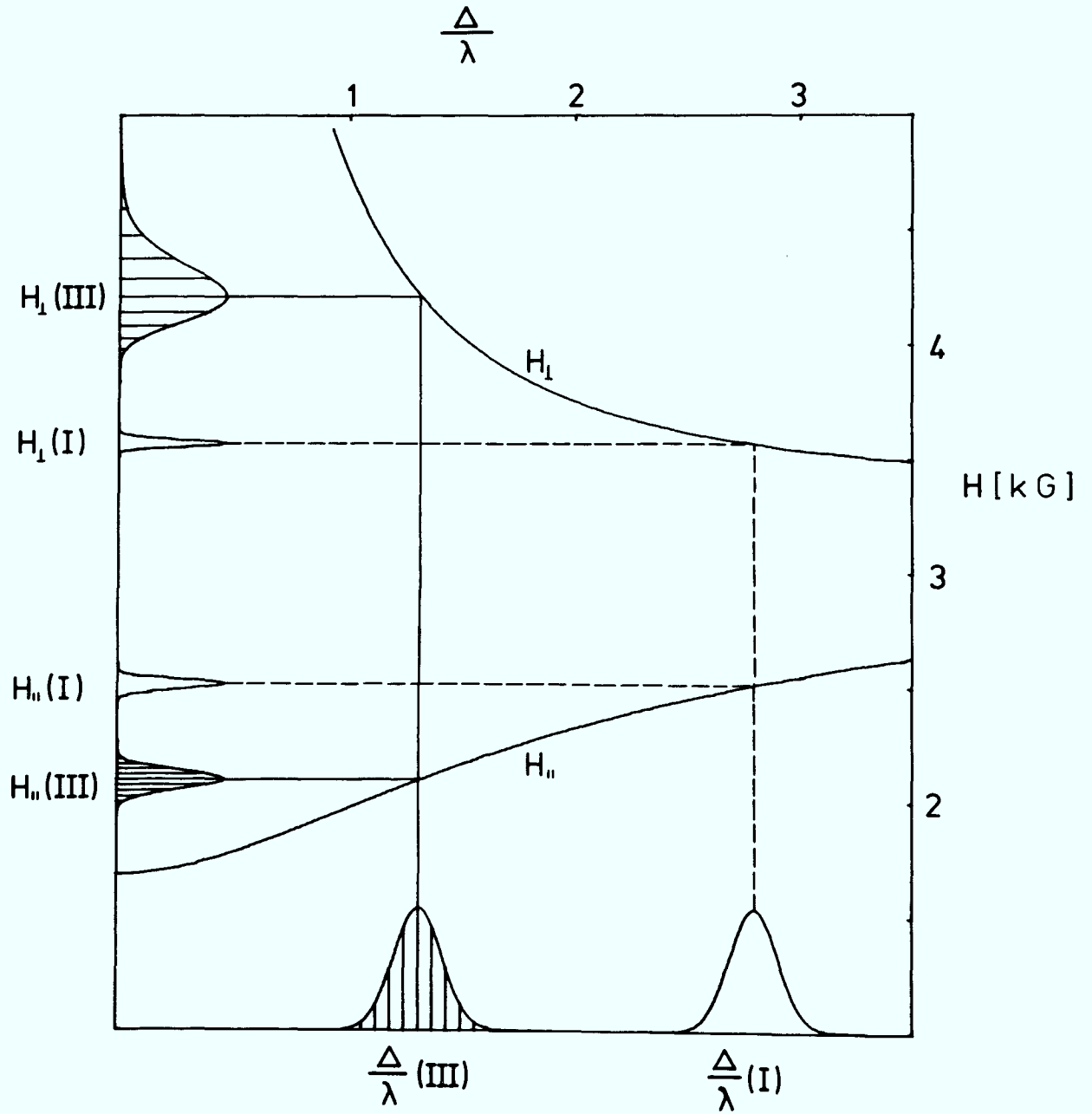


Abb. 26 $H_{\perp}$ und $H_{\parallel}$ in Abhängigkeit von Δ/λ nach Formel /8/. Für Einbaustelle I und III sind jeweils Verteilungen in $H_{\parallel}$ und $H_{\perp}$ aufgetragen, die Gaussverteilungen in Δ/λ entsprechen.

Gehen wir davon aus, daß dies auch für eine ausgefrorene Matrix zutrifft, so muß bei der Simulation der Spektren zusätzlich beachtet werden, wie sich eine Unschärfe in $\Delta/\lambda(X)$, dem jeweiligen Wechselwirkungsparameter mit dem Kristallfeld in $g_{\parallel}(X)$ und $g_{\perp}(X)$ bzw. $H_{\parallel}$ und $H_{\perp}$ bemerkbar macht. In Abb. 26 sind $H_{\parallel}$ und $H_{\perp}$ in Abhängigkeit von Δ/λ aufgetragen. Für zwei Werte sind außerdem zu Gaussverteilungen in Δ/λ die entsprechenden Verteilungen in den g -Werten aufgetragen. Während bei größeren Werten von Δ/λ eine Verteilung in Δ/λ nur zu einer schmalen Verteilung in den H -Werten führt, macht sich eine Unschärfe in Δ/λ bei kleinen Δ/λ -Werten sehr stark bemerkbar.

In Abb. 26 ist das Vorgehen bei der Simulation der Spektren angedeutet. Wir gehen von einer Gaussverteilung um $\Delta/\lambda(X)$ aus, unterteilen diese in Intervalle X_i und berechnen $g_{\parallel}(X_i)$ und $g_{\perp}(X_i)$ und bilden das Spektrum der Einbaustelle X durch Überlagerung der Spektren der Intervallpunkte X_i , wobei die einzelnen Spektren entsprechend der Gaussverteilung in $\Delta/\lambda(X)$ gewichtet werden.

Die Hyperfeinstrukturaufspaltung wurde nur insofern berücksichtigt, als eine unterschiedliche Linienbreite für die "Einkristalllinien" für die Lage $\parallel$ bzw. $\perp$ angenommen wurde. Die Variation der Linienbreite mit $\cos\theta$ wurde durch $L^2(\theta) = L_{\parallel}^2 \cos^2\theta + L_{\perp}^2 \sin^2\theta$ beschrieben. Die Wahl des Verhältnisses der Linienbreiten $L_{\parallel}/L_{\perp}$ orientierte sich an dem Verhältnis der Hyperfeinstrukturterme $A_{\parallel}/A_{\perp}$, wobei $A_{\perp} = (A_x + A_y)/2$ ist, wie sie sich mit der Formel /10/ berechnen lassen. Der Parameter l in Gl. /8/ wurde so gewählt, daß die Lage der erkennbaren Strukturen bei $H_{\perp}$ mit den gemessenen übereinstimmt.

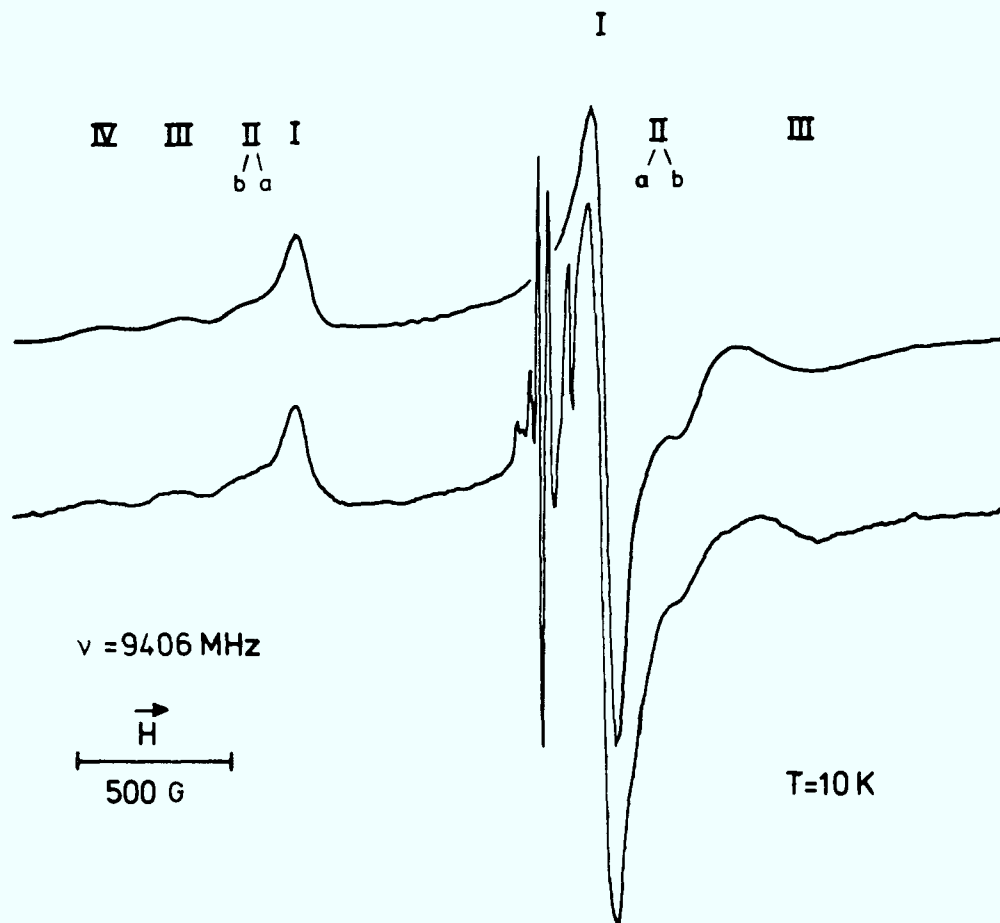


Abb. 27 ESR-Spektrum von Probe Nr. 15 bei $T=10 \text{ K}$ (untere Kurve) im Vergleich mit einem simulierten Spektrum (obere Kurve). Annahme bei der Simulation ist, daß ClO auf verschiedenen Einbaustellen isoliert ist.

Abb. 27 zeigt eine Überlagerung der so simulierten Spektren von 5 Einbaustellen im Vergleich mit dem gemessenen Spektrum. Die Übereinstimmung mit dem gemessenen Spektrum ist zwar noch nicht optimal, aber es zeigt sich doch sehr deutlich, daß sich das Spektrum durch diese Simulationsweise beschreiben läßt. Analog zu dem gemessenen Spektrum ist der $g_{\perp}$ -Peak für Einbaustelle III schon stark verbreitert und damit seine Amplitude recht klein. Der $g_{\perp}$ -Peak für Einbaustelle IV ist bereits soweit verbreitert, daß er sich nicht mehr beobachten läßt. Die in der Simulation verwendeten Parameter sind in Tab. III zusammengefaßt. Es sei noch darauf hingewiesen, daß für die Gaussverteilungen der einzelnen Einbaustellen annähernd die gleichen Halbwertsbreiten (HWB in Δ/λ) verwendet wurden. Über die Natur der verschiedenen Einbaustellen und warum so viele auftreten, kann aus den Messungen noch keine Erklärung gegeben werden. Ob es sich allein um verschieden geformte Fehlstellen oder aber um den Effekt benachbarter ClO-Moleküle handelt, kann noch nicht gesagt werden, da die Messungen bei höherem Mischungsverhältnis keine Aussagen über das Auftreten mehrerer Einbaustellen zulassen. Das ESR-Signal ist nicht stark genug, um die schwachen Strukturen bei $H_{\parallel} < H_{\parallel}(I)$ und $H_{\perp} > H_{\perp}(I)$ zu beobachten.

Tabelle III: Parameter, die bei der Simulation in Abb. 27 verwendet wurden.

	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	ℓ	HWB in Δ/λ	$L_{\parallel}$ (G)	$L_{\perp}$ (G)
I	2,66	1,89	0,98	0,19	30	54
IIa	2,77	1,84	0,96	0,18	55	65
IIb	2,88	1,78	0,95	0,15	60	68
III	3,15	1,60	0,95	0,23	70	65
IV	3,61	1,07	0,95	0,23	85	60

6.5. Diffusionseffekte

Die Veränderung des Spektrums nach Tempern der Probe, die zu der Interpretation der verschiedenen Einbaustellen führte, und die auch die Beobachtung der Hyperfeinaufspaltung ermöglichte, wird von einer starken Abnahme des ClO-Signals begleitet. Effekte dieser Art werden in der Matrixisolations-spektroskopie häufig beobachtet [39,40] und können, wie oben im Falle der verschiedenen Einbaustellen schon angedeutet, durch Diffusionseffekte in der Matrix beim Erwärmen erklärt werden.

Die Abnahme des ClO-Signals, wie sie beim Erwärmen der Proben beobachtet wird, läßt sich durch Dimerisation erklären. Nahe benachbarte ClO-Moleküle diffundieren beim Erwärmen der Matrix und bilden diamagnetische (ClO)-Dimere oder auch höhere Polymere, die nicht mehr ESR-spektroskopisch zu beobachten sind. Diese Erklärung ist analog zu der in vielen Arbeiten gegebenen Interpretation der Abnahme der Radikal-Konzentration bei einem Erwärmen der Proben, u.a. [63,64]. Sie wird aber auch durch Vergleich mit den Versuchen des IR-Nachweises von matrixisoliertem ClO nahegelegt. Die IR-Untersuchungen wurden zwar vorwiegend bei sehr kleinen Matrix:Produkt-Verhältnissen gemacht, aber die relativ leichte Bildung von (ClO)-Dimeren wird aus diesen Versuchen deutlich. Nach der Photolyse von ClO_2 in Ar- und Ne-Matrizen konnten Rochkind und Pimentel [65] kein ClO-Signal zuordnen, hingegen aber starke $(\text{ClO})_2$ -Signale. Die Interpretation als Dimer-Linien wurde von Alcock und Pimentel [66] durch Variation des Mischungsverhältnisses bestätigt.

Chi und Andrews [25] konnten das IR- und Raman-Spektrum von ClO in einer Ar-Matrix identifizieren, die Untersuchung wird allerdings durch den anscheinend kleinen IR-Absorptionskoeffizienten des ClO erschwert. Neben dem ClO-Signal werden aber jeweils deutliche $(\text{ClO})_2$ -Linien beobachtet, die nach dem Tempern zum Teil stärker werden, während das ClO-Signal abnimmt.

Auch die Bildung des ClOO-Radikals nach Erwärmen der Proben, in denen Cl-Atome mit ausgefroren wurden, deutet auf Diffusion und Reaktion in der Matrix hin. Die ClOO-Bildung erfolgt durch Diffusion von Chloratomen und deren Rekombination mit ebenfalls ausgefrorenen Sauerstoffmolekülen [38]. Das Anwachsen des ClOO-Signals schon bei Kühlfingertemperaturen von $T = 20 \text{ K}$ zeigt, daß die Diffusion von Atomen in der CO_2 -Matrix sehr rasch einsetzen kann. Die höhere Temperatur, bei der Diffusion von ClO einsetzt, bei Kühlfingertemperaturen von $T = 45 \text{ K}$, deutet an, daß die größeren Moleküle unbeweglicher sind, worauf Craddock und Hinchcliff [40] hinweisen.

Das unterschiedliche Diffusionsverhalten der verschiedenen Einbaustellen besagt, daß die Diffusion nicht zuletzt von der Morphologie der Matrix abhängt. Das spätere Einsetzen der Diffusion bei einer höheren Verdünnung zeigt ferner, daß die beobachteten Diffusionsvorgänge auch von der lokalen Radikalkonzentration abhängen.

Neben der Abnahme der Radikalkonzentration und der Veränderung der Gewichte der verschiedenen Einbaustellen kann auch das Auftreten der Hyperfeinstruktur nach dem Tempern der Proben durch Diffusionseffekte erklärt werden und wird auch bei anderen Systemen beobachtet. So sehen Smith und Wyard [67] bei HO_2 -Radikalen, die durch UV-Bestrahlung eines $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ -Kristalls erzeugt wurden, erst nach einem Erwärmen der Probe eine gut aufgelöste Hyperfeinstrukturaufspaltung. Die Erklärung ist, daß direkt nach der Erzeugung die lokale Radikalkonzentration hoch ist und das Spektrum durch Spin-Spin-Wechselwirkung benachbarter HO_2 -Radikale verbreitert ist. Beim Tempern rekombinieren benachbarte Radikale und es bleiben nur noch wohlisolierte Radikale zurück, in deren Spektren die Hyperfeinstruktur deutlich zu sehen ist. Eine analoge Interpretation geben Schaafsma et al. [14] für die Verschmälerung von NO_2 -Linien in N_2O_4 nach dem Tempern.

Übertragen auf ClO in CO_2 bedeutet dies, daß nach dem Ausfrieren ClO -Moleküle genügend nahe beieinander sind, so daß Spin-Spin-Wechselwirkung dieser benachbarten ClO -Moleküle die Spektren derart beeinflusst, daß eine Hyperfeinstrukturaufspaltung nicht mehr sichtbar ist. Beim Aufwärmen bilden die nahe beieinander isoliert - liegenden ClO -Radikale die nicht mehr beobachtbaren Dimere. Die übrigbleibenden ClO -Radikale sind weit genug voneinander entfernt, so daß Spin-Spin-Wechselwirkung nicht mehr ins Gewicht fällt.

Bei den ClO -Spektren kann allerdings auch ein zweiter Mechanismus der Linienverbreiterung, der gleiches Temperaturverhalten zeigen wird, bei der Erklärung des Auftretens der Hyperfein-

struktur nicht ausgeschlossen werden. Bei der Behandlung der verschiedenen Einbaustellen haben wir gesehen (vgl. Abb. 26), daß eine Unschärfe in Δ zu einer Linienverbreiterung führt. Beim Tempern des Kristalls kann neben der Diffusion auch eine Umordnung des die Radikale umgebenden Kristallfeldes der Art stattfinden, daß die Breite in der Δ -Verteilung schmaler wird. Dies führt zu einer Verkleinerung der beobachteten Linienbreite, so daß die Hyperfeinstruktur nach dem Tempern sichtbar wird.

Eine Unterscheidung zwischen diesen beiden Erklärungen sollte durch eine Veränderung des Matrix:Radikal-Verhältnisses erreichbar sein. Aus den vorliegenden Messungen läßt sich allerdings noch keine Aussage hierzu machen.

6.6 OC10-Signal

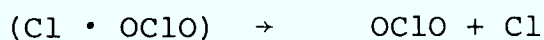
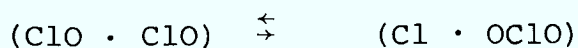
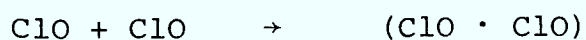
Beim Tempern der Proben in der CO_2 -Matrix sieht man, daß mit der Abnahme des Signals, das dem ClO zugeordnet wird, die Zunahme des OC10-Signals einhergeht. Das Entstehen des OC10 zeigt, daß bei der Diffusion der ClO-Radikale neben der Bildung von diamagnetischen Dimeren oder Polymeren auch eine chemische Reaktion in der Matrix abläuft.

Im folgenden werden kurze Überlegungen über den möglichen Bildungsweg des OC10 aufgezeigt. Dabei wird einerseits mit dem aus der Gasphase bekannten Reaktionsweg verglichen; andererseits wird ein Bildungsweg untersucht, der analog zu $\text{NO} + \text{O}_3$ in einer N_2 -Matrix abläuft.

Das Auftreten des OC10-Signals, das man nach dem Ausfrieren von ClO in einer CO₂-Matrix beobachtet, läßt sich durch die Reaktion von 2 ClO-Radikalen erklären



Sollte die Bildung des OC10 in der Matrix ebenso wie in der Gasphase durch die Reaktion von zwei ClO-Radikalen erfolgen, so würde man bei der Matrixreaktion erwarten, daß dies über die Bildung eines (ClO)-Dimers erfolgt

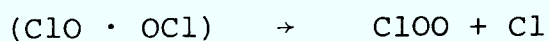


wobei (ClO · ClO) für das Dimer oder allgemeiner für zwei nahe benachbarte Moleküle in einem Matrix-Käfig steht. Die Bildung des OC10 erfolgt, falls das ebenfalls entstehende Cl-Atom aus dem Käfig diffundieren kann. Bei Messungen, bei denen Cl-Atome mit ausgefroren wurden, zeigt das Anwachsen des ClOO-Signals schon bei Temperaturen von $T \sim 20 \text{ K}$, daß das Cl-Atom in der CO₂-Matrix relativ leicht diffundieren kann, die hierzu erforderliche Energie sollte nicht allzugroß sein.

Die Bildung des OC10-Moleküls in der Reaktion von zwei ClO-Molekülen ist eine endotherme Reaktion. Deshalb ist die Aktivierungsenergie für diesen Schritt zumindest gleich der

Enthalpiedifferenz zwischen Reaktanden und Produkten in Reaktion 3c. Geht man von den aus der Gasphase bekannten Bildungsenthalpien aus, so ergibt sich diese Differenz zu $\sim 2-4$ kcal/Mol. Die Unsicherheit liegt hier in dem Wert der Bildungsenthalpie von OClo (siehe hierzu Alqasmi et al. [68]). Hinzu kommt noch die Bindungsenergie des Zwischenkomplexes, der hier wahrscheinlich die Form $(\text{OCl} \cdot \text{OCl})$ hätte. Es läßt sich abschätzen, daß die Reaktion bei 45-50 K ablaufen könnte, wenn die Bindungsenergie des $(\text{ClO} \cdot \text{ClO})$ nicht mehr als 1-2 kcal/Mol beträgt.

IR- und Raman-spektroskopische Untersuchungen haben gezeigt, daß $(\text{ClO})_2$ in verschiedenen Konfigurationen vorliegt [25]. Eine höhere Bindungsenergie eines Dimers, aus dem ClOO nach



entstehen würde, könnte eine Erklärung geben, warum OClo entsteht nicht aber ClOO , das von beiden die niedrigere Bildungsenthalpie hat.

Neben dem endothermen Reaktionsweg $\text{ClO} + \text{ClO} \rightarrow \text{OClo} + \text{Cl}$ kann auch die Reaktion $\text{ClO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{OClo} + \text{O}_2$ zur OClo -Bildung führen. Diese Reaktion ist zwar exotherm, aber in der Gasphase ist diese Reaktion langsamer als die $\text{ClO} + \text{ClO}$ -Reaktion und scheint eine Aktivierungsenergie von $E_a \geq 8$ kcal/Mol [26] aufzuweisen, so daß bei einer Matrixtemperatur von $T = 45$ K keine Reaktion erwartet wird.

Untersuchungen von Lucas und Pimentel [69] zeigen allerdings, daß in der Matrix durchaus Reaktionen auftreten können,

die man auf Grund der aus der Gasphase bekannten Aktivierungsenergie bei den Matrixtemperaturen ausschließen würde. Sie untersuchten die Bildung von NO_2 in einer Ar-Matrix, in der NO und O_3 gelöst waren. Die Gasphasenreaktion $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ ist wohl bekannt. Die Aktivierungsenergie für diese Reaktion beträgt $E_a = 2,3 \text{ kcal/Mol}$. Bei Temperaturen von $T = 12 \text{ K}$, bei denen schon ein Anstieg des NO_2 -Signals beobachtet wird, ist bei dieser Aktivierungsenergie keine Reaktion zu erwarten.

Lucas und Pimentel interpretieren ihre Ergebnisse mit der Bildung eines Komplexes $(\text{NO} \cdot \text{O}_3)$, der in $\text{NO}_2 + \text{O}_2$ zerfällt, wobei die Bildungsrate des NO_2 durch diesen Zerfall bestimmt wird. Aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionskonstante können sie eine Aktivierungsenergie von nur $E_a = 102 \text{ cal/Mol}$ entnehmen, somit eine Aktivierungsenergie, die weit unter der der Gasphase liegt.

Analog wäre es möglich, daß die Reaktion $\text{ClO} + \text{O}_3$ in der Matrix ebenfalls mit einer geringeren Aktivierungsenergie abläuft. Aus den bisherigen Messungen läßt sich noch nicht entscheiden, welcher Reaktionsweg zu der Bildung des OClO führt. Das Anwachsen des OClO -Signals auch bei den Versuchen, bei denen ClO aus $\text{Cl} + \text{OClO}$ oder aus $\text{Cl} + \text{O}_3$ bei Cl-Atom-Überschuß gebildet wurde, deutet zwar an, daß die Bildung des OClO auch ohne Beteiligung des Ozons abläuft. Aber es läßt sich bei diesen Versuchen nicht eindeutig sagen, welche möglichen anderen Verunreinigungen, die mit ausgefroren wurden, am Reaktionsablauf beteiligt sein könnten.

6.7. Anwendbarkeit für den ClO-Nachweis

Atmosphärische Proben sollen wie anfangs erwähnt bei Temperaturen um 77 K gesammelt werden, da bei diesen Temperaturen die Hauptbestandteile der Luft N_2 und O_2 nicht ausgefroren werden und man so eine höhere Anreicherung der Radikale auf dem Kühlfinger erreichen kann. Voraussetzung ist dabei, daß sich die Radikale bei diesen Temperaturen in einer geeigneten Matrix ausfrieren und stabilisieren lassen.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen, daß sich ClO in einer CO_2 -Matrix zwar nach Ausfrieren bei $T=10$ K isolieren läßt. Die Temperversuche deuten aber bereits an, daß Diffusion und Dimerisation von ClO die Verwendung einer CO_2 -Matrix für die atmosphärische Probennahme erschweren.

Während sich aber auch nach dem Erwärmen auf 77 K noch ein, wenn auch viel schwächeres, ClO-Signal beobachten läßt, zeigen die Versuche bei höheren Temperaturen auszufrieren, daß die Diffusion während des Ausfrierens und des Bildens der Matrix noch viel wahrscheinlicher ist.

Die gleichen Probleme treten auch beim Versuch auf, NO_2 in einer CO_2 -Matrix bei Temperaturen um 77 K auszufrieren. Eichversuche haben gezeigt, daß sich nur einige Prozent der ausgefrorenen NO_2 -Moleküle ESR-spektroskopisch nachweisen lassen, und dies bei atmosphärischen Mischungsverhältnissen von $CO_2:NO_2 \approx 3,3 \times 10^4 - 3 \times 10^5$ (330 ppm CO_2 , 10-1 ppb NO_2) [70]. Diese Ergebnisse werden ebenfalls durch Bildung diamagnetischer (NO_2)-Dimere beim Ausfrieren direkt gedeutet. Bei Verwendung einer Wassermatrix konnte im Fall von NO_2 eine Rekombination der Radikale beim Ausfrieren bei $T = 77$ K verhindert werden.

Diffusionseffekte schalten zwar einen Nachweis von atmosphärischem ClO bei Verwendung einer CO₂-Matrix aus, aber für die Suche nach alternativen Matrizen, in denen sich ClO besser stabilisieren läßt, ist es wichtig zu überlegen, ob die Nachweisempfindlichkeit für ClO in einer molekularen Matrix wie CO₂ überhaupt groß genug wäre.

Aus den Ergebnissen dieser Arbeit läßt sich eine grobe Abschätzung der Nachweisgrenze für ClO - bei einem ESR-Spektrum wie dem in CO₂ beobachteten - geben. Die Nachweisgrenze sollte im Bereich von $1-5 \times 10^{14}$ ClO Spins in der Matrix liegen. Bei einer stratosphärischen Probe (Sammelmenge 10 Nl) sammelt man bei Zugrundelegung des zu erwartenden ClO-Mischungsverhältnisses (~ 1 ppb in 33-38 km) rund 3×10^{14} ClO-Moleküle. Vom ESR-Spektrum her sollte somit der ClO-Nachweis in der Stratosphäre im Bereich des Möglichen liegen. Eine Interferenz mit einem sehr großen NO₂-Signal sollte klein sein, da der Peak bei $g_1 = 1,89$, auf den sich die Abschätzung bezieht, weit genug von der NO₂-Resonanz entfernt ist, so daß die Signalstärke des NO₂ bei einer Halbwertsbreite von ~ 5 G, wie sie bei 10 K beobachtet wird, bei dem Abstand von 110 G schon klein ist.

Für eine mögliche Anwendung von Matrixisolation und ESR-Nachweis von ClO in der Stratosphäre muß eine Matrix gefunden werden, in der sich ClO bei Temperaturen um 77 K stabilisieren läßt, die aber nach Möglichkeit auch noch einen Gewinn in der Nachweisempfindlichkeit bringt, mindestens aber genauso effektiv ist wie die CO₂-Matrix. D.h. zum einen eine kleinere Anisotropie der g-Faktoren hat, zum anderen eine relativ schmale Linienbreite des ClO liefert wie bei der CO₂-Matrix.

7. Anhang: Überblick über die ClO-Proben

Tab. IV und V geben eine Aufstellung der Versuchsbedingungen für die Proben, bei denen ClO in einer CO₂-Matrix bei T = 10 K ausgefroren wurde. Für die meisten Proben wurde ClO in der Reaktion Cl + O₃ gebildet (Tab. IV und Abb. 28 und 29). Die Mehrzahl dieser Proben wurde dabei mit einem Überschuß von Ozon gewonnen. Ausnahmen sind Probe Nr. 7 und Probe Nr. 8, bei denen Cl-Atome im Überschuß waren, und auch Probe Nr. 10 mit [ClO] $\sim$ [O₃]. Das Auftreten des ClOO-Spektrums nach einem Erwärmen der Proben zeigt an, daß Cl-Atome mit ausgefroren wurden.

Tab. IV: Cl + O₃

Probe	[ClO]	[Cl]	F(O ₃)	F(He)	F(CO ₂)	t
1	?	?	1	380	150	15
2	?	4,7x10 ¹³	1,4	660	150	10
3	?	$\lesssim$ 10 ¹²	0,03	660	150	60
4	?	$\sim$ 10 ¹²	0,03	660	150	35
7	5x10 ¹²	2,4x10 ¹³	0,1	570	200	12
8	4,5x10 ¹²	1x10 ¹³	0,14	580	400	21
9	4,5x10 ¹²	4x10 ¹²	?	170	66	18
10	1,6x10 ¹³	1,9x10 ¹³	0,1	170	66	21
11	1,3x10 ¹³	1,8x10 ¹³	0,03-0,07	170	80	34
12	?	7x10 ¹²	0,05	170	80	60
15	1,1x10 ¹³	?	0,07	170	80	40
16	?	1,5x10 ¹²	?	170	80	54

Angegeben sind die Konzentrationen von Cl und ClO in Molekülen/cm³. Der Fluß von He, F(He), von CO₂, F(CO₂) und von O₃, F(O₃) ist in ml/min. angegeben, die Ausfrierdauer t in min.

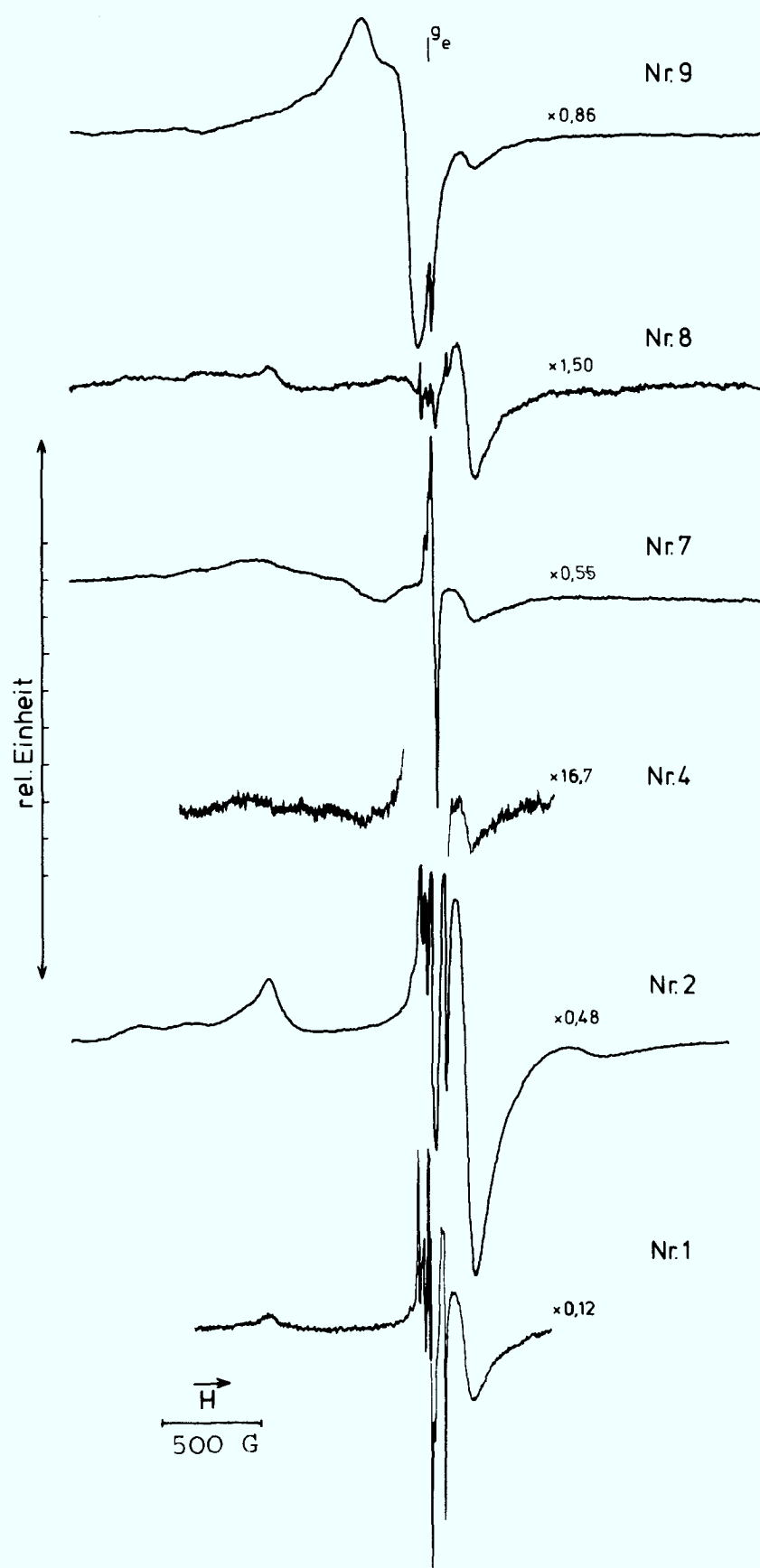


Abb. 28 ESR-Spektren von Proben, in denen ClO in der Reaktion $\text{Cl} + \text{O}_3$ gebildet wurde. Die Spektren sind auf gleiche Ausfrierdauer normiert dargestellt. Das Spektrum von Probe 9 ist das einzige, bei dem das Eigensignal des Kühlfingers nicht subtrahiert ist.

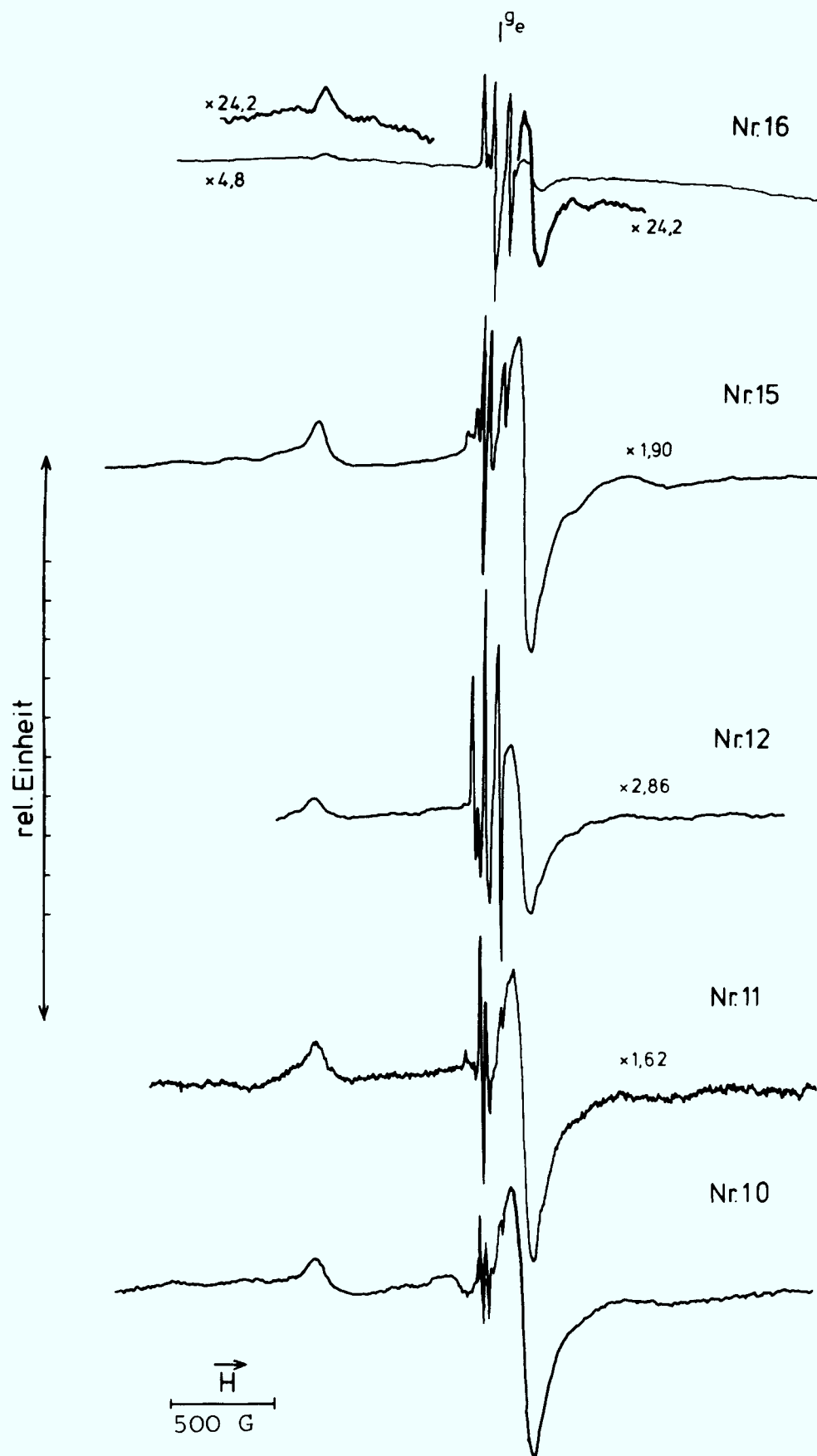


Abb. 29 ESR-Spektren von Proben, in denen ClO in der Reaktion $\text{Cl} + \text{O}_3$ gebildet wurde. Die Spektren sind auf gleiche Ausfrierdauer normiert dargestellt.

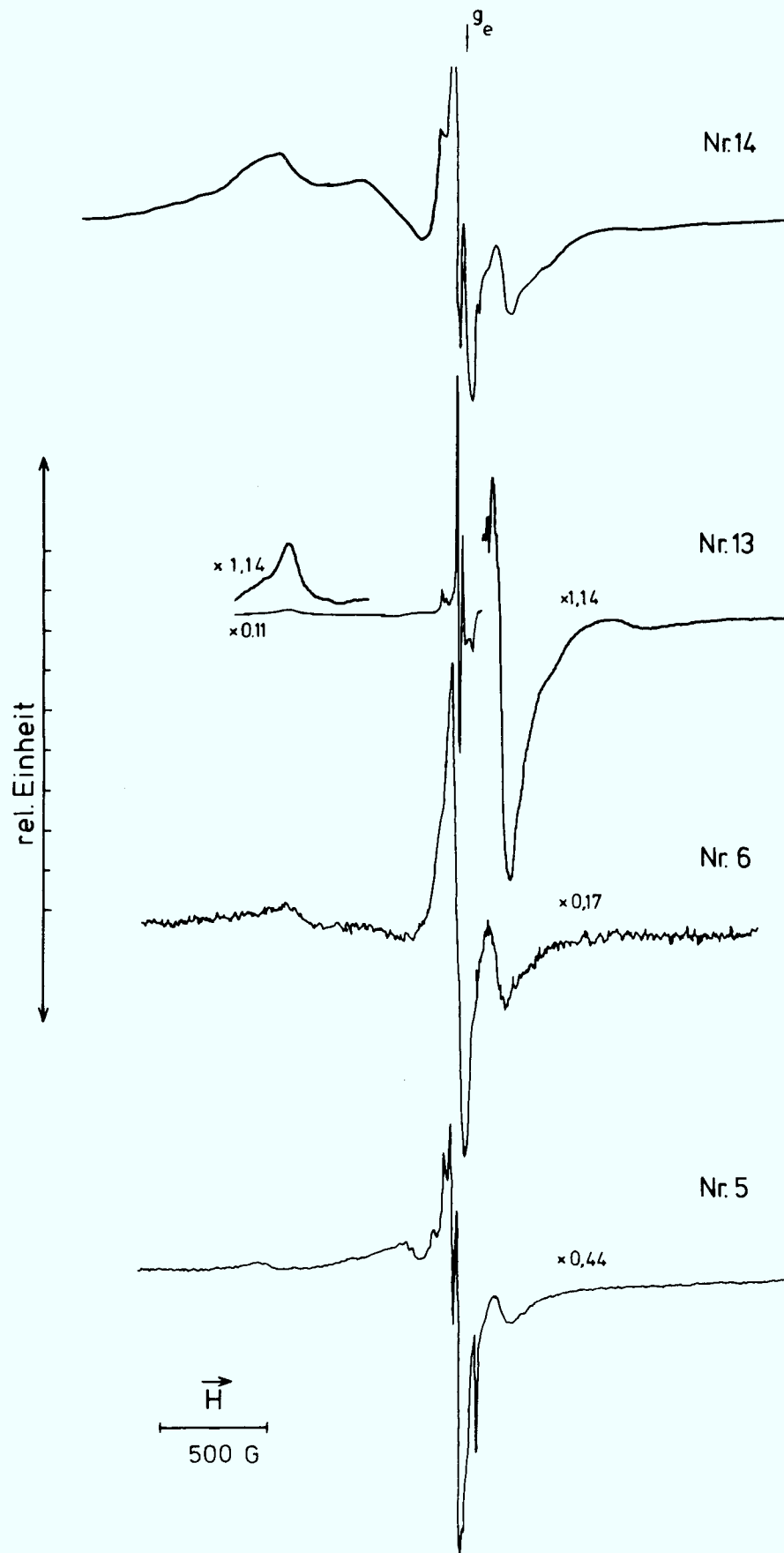


Abb. 30 ESR-Spektren der Proben, in denen ClO in der Reaktion $\text{Cl} + \text{OClO}$ gebildet wurde. Die Spektren sind auf gleiche Ausfrierdauer normiert dargestellt.

In Abb. 30 und Tab. V sind die Proben zusammengefaßt, für die ClO in der Reaktion $\text{Cl} + \text{OClo}$ erzeugt wurde. Das Mittensignal um g_e dieser Proben ist meist sehr groß und besteht im wesentlichen aus OClo- und ClOO-Linien.

Tab. V: $\text{Cl} + \text{OClo}$

Probe	[ClO]	[Cl]	F(He)	F(CO ₂)	t
5	$\approx 5 \times 10^{12}$	$\approx 1,2 \times 10^{13}$	230	70	33
6	?	?	580	160	10
13	3×10^{13}	$2,6 \times 10^{13}$	170	80	60
14	7×10^{12}	$1,7 \times 10^{12}$	170	70	60

Angegeben sind die Konzentrationen von Cl und ClO in Molekülen/cm³. Der Fluß von He, F(He) und von CO₂, F(CO₂) ist in ml/min. angegeben, die Ausfrierdauer t in min.

Die Cl-Konzentration ist jeweils vor Zugabe von O₃ oder ClO₂ gemessen. Bei allen Versuchen war der Druck im Strömungssystem vor der Düse ≈ 4 mbar.

Literaturverzeichnis

- 1 M.J. Molina and F.S. Rowland
Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone
Nature, 249, 810 (1974)
- 2 D.H. Ehhalt
Chlorfluormethane und ihr Einfluß auf die stratosphärische Ozonschicht
KFA-Report, Jül-1545 (1978)
- 3 P. Fabian, R. Borchers, K.H. Weiler, U. Schmidt, A. Volz, D.H. Ehhalt, W. Seiler, and F. Müller
Simultaneously measured vertical profiles of H₂, CH₄, CO, N₂O, CFCl₃, and CF₂Cl₂ in the mid-latitude stratosphere and troposphere
J. Geophys. Res., 84, 3149 (1979)
- 4 J.G. Anderson, J.J. Margitan, and D.H. Stedman
Atomic chlorine and the chlorine monoxide radical in the stratosphere: three in situ observations
Science, 198, 501 (1977)
- 5 J.G. Anderson, H.J. Grassl, R.E. Shetter, and J.J. Margitan
Stratospheric free chlorine measured by balloon-borne in situ resonance fluorescence
J. Geophys. Res., 85, 2869 (1980)
- 6 R.T. Menzies
Remote measurement of ClO in the stratosphere
Geophys. Res. Lett., 6, 151 (1979)
- 7 J.W. Waters, J.J. Gustincic, R.K. Kakar, H.K. Roscoe, P.N. Swanson, T.G. Phillips, T. De Graauw, A.R. Kerr, and R.J. Mattauch
Aircraft search for millimeter-wavelength emission by stratospheric ClO
J. Geophys. Res., 84, 7034 (1979)

- 8 R. de Zafra, A. Parrish, P. Solomon, and E. Carlson
Ground-based detection of stratospheric ClO and average
column density measurement over twenty three days of
observation
Proc. of the Int. Ozone Symp., Boulder, Colorado, USA,
August 4-9 (1980)

- 9 National Academy of Sciences
Stratospheric ozone depletion by halocarbons :
chemistry and transport
NAS, Washington D.C. (1979)

- 10 H.S. Johnston and J. Podolske
Interpretations of stratospheric photochemistry
Rev. of Geophys. and Space Phys., 16, 491 (1978)

- 11 D. Mihelcic, D.H. Ehhalt, J. Klomfaß, G.F. Kulesa,
U. Schmidt, and M. Trainer
Measurements of free radicals in the atmosphere by matrix
isolation and electron paramagnetic resonance
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 82, 16 (1978)

- 12 Formation and trapping of free radicals
Ed. A.M. Bass and H.P. Broida
Academic Press, New York (1960)

- 13 F. Rakoczi and Hs.H. Günthard
Radicals in the gasphase olefin ozonolysis : ESR- matrix
spectroscopy
Chem. Phys. Lett. 67, 173 (1979)

- 14 T.J. Schaafsma, G.A. v.d. Velde, and J. Kommandeur
Electron spin resonance of NO₂. I. The ESR spectrum of NO₂
in a polycrystalline matrix of N₂O₄
Molec. Phys., 14, 501 (1968)

- 15 S.J. Wyard, R.C. Smith, and F.J. Adrian
ESR spectrum of HO_2 in solutions of hydrogen peroxide in water at 77 K
J. Chem. Phys., 49, 2780 (1968)

- 16 P.W. Atkins, J.A. Brivati, N. Keen, M.C.R. Symons, and P.A. Trevalion
Oxides and oxy-ions of the non-metals. Part III. Oxy-radicals of chlorine
J. Chem. Soc., 4785 (1962)

- 17 R.S. Eachus, P.R. Edwards, S. Subramanian, and M.C.R. Symons
A peroxy-radical of chlorine, ClOO
Chem. Comm., 1036 (1967)

- 18 L.V. Serikov, B.A. Khisamov, Yu.N. Safanov, and V.N. Mukhin
Chlorine monoxide formation in irradiated KClO_3
High Energy Chemistry, 11, 395 (1977)

- 19 G.E. Pake and T.L. Estle
The physical principles of the electron paramagnetic resonance
W.A. Benjamin, Inc; Reading, Mass. (1973)

- 20 F.K. Kneubühl
Line shapes of electron paramagnetic resonance signals produced by powders, glasses, and viscous liquids
J. Chem. Phys., 33, 1074 (1960)

- 21 P.W. Atkins and M.C.R. Symons
The structure of inorganic radicals. An application of electron spin resonance to the study of molecular structure
Elsevier Publishing Company (1967)

- 22 J.E. Bennett, B. Mile, and A. Thomas
Electron spin resonance spectrum of the O_2^- radical ion trapped in non-ionic matrices at 77 K
Trans. Faraday Soc., 64, 3200 (1968)

- 23 J.E. Johnson and G.C. Moulton
ESR study of ice irradiated at 4.2 K, a thermally
reversible radical
J. Chem. Phys., 69, 3108 (1978)
- 24 J.H. Lunsford
Surface interactions of zinc oxide and zinc sulfide with
nitric oxide
J. Phys. Chem., 72, 2141 (1968)
- 25 F.K. Chi and L. Andrews
Argon matrix Raman spectra of Cl₂O and its photolysis
products ClO and ClClO. Infrared matrix spectra of ClO
and (ClO)₂
J. Phys. Chem., 77, 3062 (1973)
- 26 Chemical kinetic and photochemical data for use in
stratospheric modelling
Evaluation number 2, NASA Panel for Data Evaluation
JPL Publication 79-27 (1979)
- 27 Handbuch der präparativen anorganischen Chemie. Vol. I
Ed. G. Brauer
Academic Press, New York (1965)
- 28 A.A. Westenberg
Use of ESR for the quantitative determination of gas-phase
atom and radical concentrations
Progress in Reaction Kinetics, 7, 23 (1973)
- 29 F. Schneider und M. Plato
Elektronenspin-Resonanz
Karl Thiemig K.G., München (1971)
- 30 A. Carrington, P.N. Dyer, and D.H. Levy
Gas-phase electron resonance spectrum of ClO
J. Chem. Phys., 47, 1756 (1967)

- 31 H. Uehara, M. Tanimoto, and Y. Morino
Hyperfine interactions in the gas-phase EPR spectra of
 ^{35}ClO ($^2\Pi_{3/2}$) in the $J = 5/2$ and $J = 3/2$ levels
Molec. Phys., 22, 799 (1971)

- 32 T. Amano, S. Saito, E. Hirota, Y. Morino, D.R. Johnson,
and F.X. Powell
Microwave spectrum of the ClO radical
J. Molec. Spectr., 30, 275 (1969)

- 33 R.K. Kakar, E.A. Cohen, and M. Geller
The rotational spectrum and molecular parameters of ClO
in the $v = 0$ and $v = 1$ states
J. Molec. Spectr., 70, 243 (1978)

- 34 P. Tiedemann
Die ESR-Spektren der Hauptgruppen-Elemente in der Gasphase
Dissertation, Bonn (1972)

- 35 D. Mihelcic , private Mitteilung

- 36 F.J. Adrian and V.A. Bowers
ESR spectrum of XeCl in argon at 4.2 K
J. Chem. Phys., 65, 4316 (1976)

- 37 F.J. Adrian, E.L. Cochran, and V.A. Bowers
Electron spin resonance spectra of ClCO and ClOO
J. Chem. Phys., 56, 6251 (1972)

- 38 A. Arkell and I. Schwager
Matrix infrared study of the ClOO radical
J. American Chem. Soc., 89, 5999 (1967)

- 39 Vibrational spectroscopy of trapped species
Ed. H.E. Hallam
John Wiley & Sons, (1973)

- 40 S. Cradock and A.J. Hinchcliffe
Matrix isolation. A technique for the study of reactive
inorganic species
Cambridge University Press, (1975)
- 41 G.W. Eastland and M.C.R. Symons
Electron spin resonance studies of superoxide ions produced
by radiolysis in alcoholic media
J. Phys. Chem., 81, 1502 (1977)
- 42 C.A. McDowell, P. Raghunathan, and J.C. Tait
Electron spin resonance of chlorine dioxide in inert
matrices at 4.2 K
J. Chem. Phys., 59, 5858 (1973)
- 43 A. Abragam and B. Bleaney
Electron paramagnetic resonance of transition ions
Clarendon Press, Oxford (1970)
- 44 R.E.D. McClung
Transformation of spin coordinates and the solution of the
Hamiltonian for an orthorhombic paramagnetic center in a
rigid lattice
Can. J. Phys., 46, 2271 (1968)
- 45 J.D. Swalen and H.M. Gladney
Computer analysis of electron paramagnetic resonance spectra
IBM J. Res. Develop., 8, 515 (1964)
- 46 D.L. Griscom, P.C. Taylor, D.A. Ware, and P.J. Bray
ESR studies of lithium borate glasses and compounds γ
irradiated at 77 K : evidence for a new interpretation of
the trapped-hole centers associated with boron
J. Chem. Phys., 48, 5158 (1968)
- 47 S. Krongelb and M.W.P. Strandberg
Use of paramagnetic-resonance techniques in the study of
atomic oxygen recombinations
J. Chem. Phys., 31, 1196 (1959)

- 48 Handbook of Chemistry and Physics
Ed. R.C. Weast
55th Ed. (1974), CRC-Press, Cleveland
- 49 W. Känzig and M.H. Cohen
Paramagnetic resonance of oxygen in alkali halides
Phys. Rev. Lett., 3, 509 (1959)
- 50 P.A.G. O'Hare and A.C. Wahl
Dissociation energy, ionization potential, electron
affinity, dipole and quadrupole moments of chlorine monoxide
(ClO, ²Π) from ab initio molecular orbital calculations
J. Chem. Phys., 54, 3770 (1971)
- 51 N. Basco and R.D. Morse
The vacuum ultraviolet absorption spectrum of ClO
J. Molec. Spectr., 45, 35 (1973)
- 52 M.W. Melhuish and R.L. Scott
Energies of disorientation in solid carbon monoxide and
nitrous oxide
J. Phys. Chem., 68, 2301 (1964)
- 53 T. Amano, E. Hirota, and Y. Morino
Microwave spectrum of the ClO radical
J. Molec. Spectr., 27, 257 (1968)
- 54 J.R. Brailsford, J.R. Morton, and L.E. Vannotti
Electron spin resonance spectrum of N₂⁻ trapped in KCl,
KBr, and KI
J. Chem. Phys., 50, 1051 (1969)
- 55 H.R. Zeller, R.T. Shuey, and W. Känzig
The molecular character of the O₂⁻-center in alkali halides
J. Phys. Radium, 28, 81 (1967)

- 56 L.E. Vanotti and J.R. Morton
Paramagnetic resonance spectra of Se_2^- and SSe^- in the
alkali iodides
J. Chem. Phys., 47, 4210 (1967)
- 57 H. Ohigashi and Y. Kurita
Electron spin resonance of V_k centers, radical pairs and
NO trapped in X-irradiated single crystals of NH_3OHCl
J. Phys. Soc. Japan, 24, 654 (1968)
- 58 H.R. Zeller and W. Känzig
Die elektronische Struktur des O_2^- -Zentrums in den Alkali-
halogeniden. I. Die paramagnetischen und optischen Spektren
und ihre Interpretation
Helv. Physica Acta, 40, 845 (1967)
- 59 R.T. Shuey and H.R. Zeller
Die elektronische Struktur des O_2^- -Zentrums in den Alkali-
halogeniden. II. Theoretische Betrachtungen
Helv. Physica Acta, 40, 874 (1967)
- 60 G.C. Dousmanis
Magnetic hyperfine effects and electronic structure of NO
Phys. Rev., 97, 967 (1955)
- 61 N.M. Atherton
Electron spin resonance. Theory and applications
John Wiley & Sons (1973)
- 62 P.C. Taylor and P.J. Bray
Computer simulations of magnetic resonance spectra observed
in polycrystalline and glassy samples
J. Magn. Reson., 2, 305 (1970)
- 63 J.E. Bennett, B. Mile, and A. Thomas
Studies of the formation, structure and reactivity of
peroxyl radicals at low temperatures with a rotating
cryostat
Proc. of the "11th Int. Symp. Combustion", Berkeley, USA,
p 853 (1967)

- 64 G.H. Dibdin
ESR of γ -irradiated single crystals of ice at 77 K
Trans. Faraday Soc., 63, 2098 (1967)
- 65 M.M. Rochkind and G.C. Pimentel
Photolysis of matrix-isolated dichlorine monoxide :
infrared spectra of ClClO and $(\text{ClO})_2$
J. Chem. Phys., 46, 4481 (1967)
- 66 W.G. Alcock and G.C. Pimentel
Infrared spectrum of dichlorine dioxide $(\text{ClO})_2$
J. Chem. Phys., 48, 2373 (1968)
- 67 R.C. Smith and S.J. Wyard
Electron spin resonance of free radicals produced by
irradiation of hydrogen peroxide-water solutions at 90 K
Intern. Symp. on Free Radicals 5th, Uppsala 1961
Preprints of papers, 66-1
- 68 R. Algasmi, H.-D. Knauth und D. Rohlack
Bestimmung der Standardbildungsenthalpien von ClNO_3 ,
 Cl_2O und ClO_2
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 82, 217 (1978)
- 69 D. Lucas and G.C. Pimentel
Reaction between nitric oxide and ozone in solid nitrogen
J. Phys. Chem., 83, 2311 (1979)
- 70 M. Helten und H.W. Pätz, private Mitteilung
- 71 R.A. Cox and R.G. Derwent
Kinetics of chlorine oxide radical reactions using
modulated photolysis. Part 1 : Disproportionation of
 ClO in the Cl_2 photosensitised decomposition of ozone
Faraday Transact. I, 7, 1648 (1979)

