

Kapitel 3

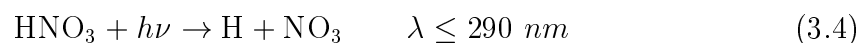
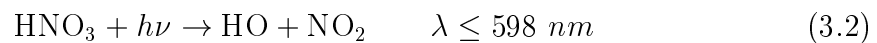
Grundlagen der Photochemie von HNO_3 und Modellentwicklung

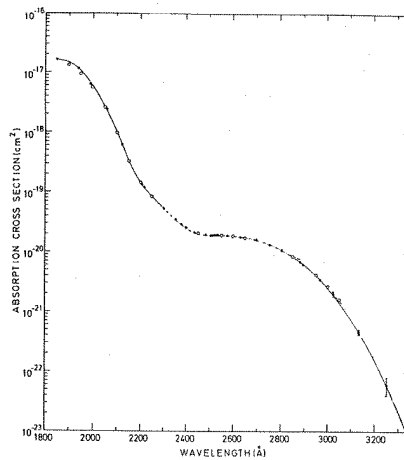
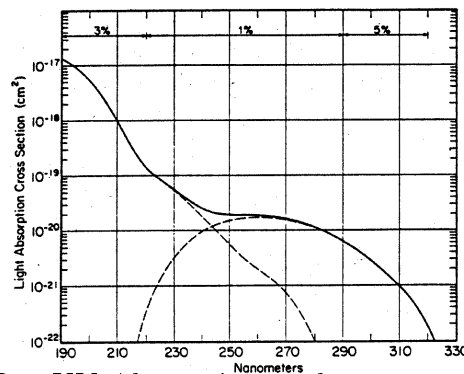
3.1 Zur Photochemie von HNO_3

Salpetersäure ist ein wichtiges Nebenprodukt des photochemischen Smogs [67], und es ist ein relevanter Spurenbestandteil der niederen Stratosphäre [68]. Untersuchungen zeigen, daß das Molekül eine der wesentlichen Quellen für NO_2 darstellt, da es in der Atmosphäre durch sichtbares bzw. UV-Licht relativ langsam zersetzt wird, wobei die Hauptreaktion



zwei für die gesamte Atmosphärenchemie wichtige Zwischenprodukte liefert. Aus thermodynamischen Messungen [69] lassen sich prinzipiell folgende Reaktionen für den Zerfall des HNO_3 -Moleküls formulieren:



Abbildung 3.1: Das UV-Absorptionsspektrum von HNO_3 nach [71]Abbildung 3.2: Das UV-Absorptionsspektrum von HNO_3 nach [70]

Messungen des UV-Spektrums in einem Wellenlängenbereich von 370 bis 190 nm, welcher für die atmosphärische Photochemie von Bedeutung ist, zeigen ein relativ strukturloses Spektrum [70, 71], dessen untere Bandkante bei ungefähr 320 nm beginnt. Man erkennt, daß (mindestens) drei elektronisch angeregte Zustände beteiligt sind, wobei die einzelnen Banden dieser Zustände eine starke Überlappung zeigen. Die fehlende Feinstruktur liefert einen Hinweis darauf, daß alle beteiligten Zustände dissoziativ sind. Die Abbildungen 3.1 und 3.2 zeigen zwei von verschiedenen Gruppen gemessene Spektren.

Wie aus den Abbildungen ersichtlich, sind die Absorptionsquerschnitte sehr klein (zwischen 10^{-17} und 10^{-23} cm^2). Man beachte auch, daß die Aussagekraft bezüglich des niederenergetischen Bereiches (um 320 nm) relativ gering ist, da bei dieser Energie NO_2 eine recht starke Absorption aufweist. Dieses NO_2 -Radikal findet man in der Regel immer als Verunreinigung in der Salpetersäure, da es ein Hauptprodukt

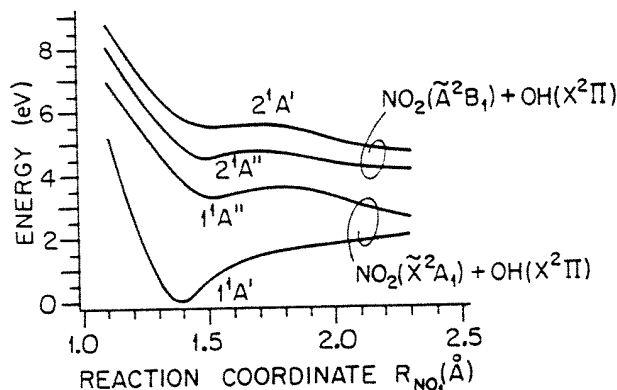
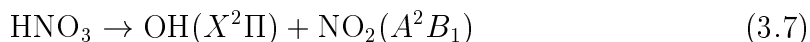
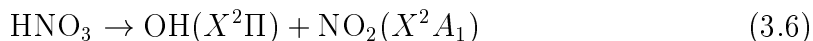


Abbildung 3.3: Der Reaktionspfad entlang der NO-Bindung der niedrigsten Singulettzustände nach [22]

der Photodissoziation von HNO_3 ist (Gl. 3.2).

Genauere Studien dieses Dissoziationskanals haben ergeben, daß hierbei das NO_2 -Radikal in zwei verschiedenen Zuständen gebildet wird.



Ab-initio-Rechnungen von Bai et. al. [22] zeigen schließlich, daß im hier betrachteten Wellenlängenbereich tatsächlich drei elektronisch angeregte Singulettzustände beteiligt sind, S_1 bis S_3 . Bai et. al. haben schließlich auch den Reaktionsweg entlang der NO-Einfachbindung berechnet (Abbildung 3.3) und fanden, daß tatsächlich alle drei angeregten Zustände dissoziativ sind, in Übereinstimmung mit den experimentellen UV-Spektren. Allerdings zeigten die Rechnungen auch einen kleinen Potentialtopf in allen drei Zuständen, welche im Spektrum in Form von Resonanzpeaks zu finden sein sollten. In der C_S -Punktgruppe des (im Grundzustand) planaren HNO_3 gibt es zwei Rassen A' und A'' . S_0 gehört (natürlich) zur Rasse A' , S_1 und S_2 sind A'' -Zustände und S_3 hat schließlich wieder A' -Charakter. Die Rechnungen zeigten auch, daß die Photodissoziation über den S_1 -Zustand ausschließlich Produkte im Grundzustand ($\text{OH}(X^2\Pi)$) und ($\text{NO}_2(X^2A_1)$) ergibt, während der Zerfall über den S_2 - und S_3 -Zustand angeregtes $\text{NO}_2(A^2B_1)$ liefert.

Von Crim et al. [21] stammen erste Experimente zur Photodissoziation über schwingungsangeregte Zustände, bei denen mit Hilfe von Dauerstrich-IR- und -UV-Lasern die Grundzustandsfläche bezüglich der OH-Bindung abgetastet wurde. Diese Messungen liefern Hinweise darauf, daß der Absorptionsquerschnitt für elektronische Übergänge mit zunehmender Schwingungsquantenzahl in der OH-Bindung

von $2.5 \cdot 10^{-20} \text{cm}^2$ aus dem Schwingungsgrundzustand (bei 241 nm) auf ungefähr $1 \cdot 10^{-17} \text{cm}^2$ ansteigt. Ausserdem zeigen diese Experimente in Übereinstimmung mit LIF(Laser induced fluorescence)-Messungen von August et. al. [20], daß bei der Dissoziation der größte Teil der Überschussenergie vom freiwerdenden NO_2 -Fragment in Form von interner Energie aufgenommen wird. Eine neue Arbeit von Crim et. al. [72], bei welcher erstmals die Photodissoziation über schwingungsangeregte Zustände mit Hilfe von Femtosekundenpulsen gemessen wurde, zeigt, daß die Energieverteilung von der durch das IR-Licht primär angeregten OH-Bindung in die anderen Freiheitsgrade des Moleküls relativ langsam erfolgt. Konkret wurde bei diesem ersten Pump-probe-Experiment eine Zeitkonstante für das IVR von 12 Pikosekunden gemessen, was darauf hinweist, daß die OH-Bindung nur sehr schwach an den Rest des Moleküls gekoppelt ist.

Die Spektroskopie der OH-Obertonschwingungen zeigt, wie zu erwarten, daß das Potential entlang dieser Koordinate stark anharmonisch ist [23]. Der vierte Oberton ist bereits ein prädissoziativer Zustand, d.h. mit einer Energie, welche über der Dissoziationsenergie der NO-Bindung liegt.

3.2 Das zweidimensionale Modell

Abbildung 3.4 zeigt das Molekül in seinem elektronischen Grundzustand. Es ist planar, daher besitzt es eine Spiegelebene und hat damit C_S -Symmetrie. Bei der Rechnung liegt es in der xy -Ebene, die z Achse steht senkrecht auf der Molekülebene.

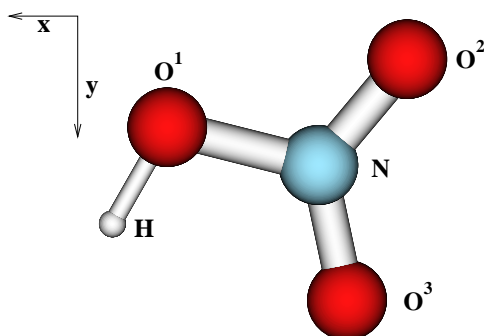


Abbildung 3.4: Das Salpetersäuremolekül. Die Achsen zeigen die Orientierung des Moleküls bei der Berechnung der Potentialflächen.

Da der Rechenaufwand sowohl für die *ab-initio* als auch für die quantendynamischen Simulationen sehr schnell mit der Anzahl der Freiheitsgrade ansteigt, wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit nur die beiden wichtigsten Freiheitsgrade berücksichtigt. Dies ist zum einen natürlich die NO-Einfachbindung, welche laut der experimentellen Befunde (siehe oben) dissoziiert, zum anderen die OH-Bindung, da diese als aktive Mode wahrscheinlich die meiste Energie beim Anregungsprozeß aufnimmt. Alle anderen Freiheitsgrade wurden am experimentellen Gleichgewichtswert eingefroren. (Lediglich bei der Berechnung des UV-Spektrums wurden die anderen Freiheitsgrade empirisch mit berücksichtigt, siehe Kapitel 8).

Der reduzierte Hamiltonoperator des zweidimensionalen Modells, welcher die Bewegung der Kerne beschreibt und explizit nur noch von $r(\text{OH})$ und $r(\text{NO})$ abhängt, lautet also wie folgt [73, 74]:

$$\hat{H}_{2d} = -\frac{\hbar^2}{2m_{OH}} \frac{\partial^2}{\partial r_{OH}^2} - \frac{\hbar^2}{2m_{ON''}} \frac{\partial^2}{\partial r_{ON}^2} - \cos(\alpha) \frac{\hbar^2}{M_O} \frac{\partial^2}{\partial r_{OH} \partial r_{ON}} + V(r_{OH}, r_{ON}). \quad (3.8)$$

Der erste Term steht für die kinetische Energie der OH-Bindung mit der reduzierten Masse $m_{OH} = M_O M_H / (M_O + M_H)$. Der zweite Term beschreibt die kinetische

Energie der NO-Bindung, wobei $m_{ON''} = M_O(2M_O + M_N)/(3M_O + M_N)$ für die reduzierte Masse des Sauerstoffatoms und der NO₂-Gruppe steht. Die kinetische Kopplung zwischen den beiden Bindungen wird durch den dritten Term beschrieben, wobei der Bindungswinkel $\alpha = 103.2^\circ$ am experimentellen Wert festgehalten wurde. $V(r_{OH}, r_{ON})$ steht für die durch *ab-initio*-Rechnungen erhaltene zweidimensionale Potentialfläche.