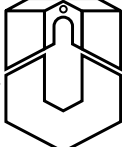

Primäre Photoprozesse atmosphärischer Spurengase

Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Physik

der

UNIVERSITÄT OSNABRÜCK

Vorgelegt von
Jürgen Plenge
aus Sulingen

- 2002 -

Erster Gutachter: apl. Prof. Dr. M. Neumann

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. E. Rühl

Tag der Disputation: 20. Dezember 2002

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von August 1999 bis November 2002 am Fachbereich Physik der Universität Osnabrück angefertigt.

Ich versichere an Eides statt, die Arbeit selbständig angefertigt und alle benutzten Hilfsmittel unter Angabe der Literaturstellen vollständig kenntlich gemacht zu haben.

Jürgen Plenge

Teilergebnisse dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht worden:

Publikationen:

- R. Flesch, M. C. Schürmann, M. Hunnekuhl, H. Meiss, J. Plenge und E. Rühl
„A Pump-Probe Mass Spectrometer Utilizing Tunable Extreme Ultraviolet Laser-Produced-Plasma Radiation”
Rev. Sci. Instrum. **71**, 1319 (2000).
- R. Flesch, M. C. Schürmann, J. Plenge, M. Meiss, M. Hunnekuhl und E. Rühl
„Photoionization and Autoionization of O(¹D)”
Phys. Rev. A **62**, 052723 (2000).
- J. Plenge, R. Flesch, M. C. Schürmann und E. Rühl
„Photofragmentation of Nitrylchloride in the Ultraviolet Regime and Vacuum Ultraviolet Regime”
J. Phys. Chem. A **105**, 4844 (2001).
- R. Flesch, J. Plenge, M. C. Schürmann, S. Kühl, M. Klusmann und E. Rühl
„Single-Photon Ionization of the Primary Photofragments of Chlorine Monoxide”
Surf. Rev. Lett. **9**, 105 (2002).
- R. Flesch, J. Plenge, S. Kühl, M. Klusmann und E. Rühl
„Photoionization of the Primary Photoproducts of A(²11)-Excited ClO”
J. Chem. Phys. **117**, 9663 (2002).

Ferner wurde folgende Publikation veröffentlicht, die nicht im direkten Zusammenhang mit dieser Arbeit steht:

- R. Flesch, H.-W. Jochims, J. Plenge and E. Rühl
„Ultraviolet-Visible Fluorescence of 2p-Excited Argon”
Phys. Rev. A **61**, 062504 (2000).

Beiträge zu internationalen Konferenzen:

- R. Flesch, M. C. Schürmann, J. Plenge, M. Hunnekuhl, H. Meiss und E. Rühl
„Photoionization Mass Spectrometry of Primary Photofragments”
Faraday Discussion „Molecular Photoionization”, 3. bis 5. April 2000, York,
Großbritannien.
- R. Flesch, J. Plenge, M. C. Schürmann, S. Kühl, M. Klusmann und E. Rühl
„Primary Photoprocesses of Atmospheric Trace Gases”
XXVI. General Assembly of EGS, 25. bis 30. März 2000, Nizza, Frankreich.
- R. Flesch, J. Plenge, M. C. Schürmann, S. Kühl, M. Klusmann und E. Rühl
„Photoionization Mass Spectrometry of Primary Photofragments”
XIII. International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics,
23. bis 27. Juli 2001, Triest, Italien.

Danksagung

Diese Arbeit wurde in der Arbeitsgruppe Umweltphysik des Fachbereichs Physik der Universität Osnabrück unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. E. Rühl angefertigt. Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe danke ich für die freundliche Arbeitsatmosphäre und die über Jahre erwiesene Hilfsbereitschaft.

Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. E. Rühl für die freundliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe, die Themensetzung, die Betreuung dieser Arbeit und die beständige Unterstützung hinsichtlich aller theoretischen und praktischen Aspekte.

Herrn Dr. R. Flesch für die freundschaftliche Zusammenarbeit und für die konstruktiven Diskussionen aller praktischen und theoretischen Fragestellungen und die Betreuung dieser Arbeit.

Herrn Dr. M. C. Schürmann für die freundschaftliche Zusammenarbeit und die stete Diskussionsbereitschaft.

Frau Dipl.-Phys. M. Klusmann und Herrn Dipl.-Phys. S. Kühl für die gute Zusammenarbeit und die tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung der Experimente im Rahmen ihrer Diplomarbeiten.

Herrn D. Riepenhusen für die gute Zusammenarbeit und tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung der Experimente.

Der feinmechanischen Werkstatt und der Elektronikwerkstatt für die stete technische Unterstützung.

Der Deutschen Bundesstiftung Umwelt für die finanzielle Förderung im Rahmen eines Stipendiums.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	11
2	Theoretische Grundlagen	15
2.1	Quantenmechanische Beschreibung von Zuständen	15
2.1.1	Atomare Zustände	16
2.1.2	Molekulare Zustände	22
2.2	Photoabsorption	28
2.3	Direkte Photoionisation und Autoionisation	29
2.3.1	Direkte Photoionisation	29
2.3.2	Autoionisation	31
2.4	Neutrale Folgeprozesse der Photoabsorption	32
2.4.1	Direkte Photodissoziation	32
2.4.2	Prädissoziation	32
2.4.3	Quantenausbeuten von neutralen Photoprozessen	36
2.5	Thermodynamik ionischer Zerfallsprozesse	37
3	Experimentelle Methode	39
3.1	Photolyse	41
3.2	Nachweis	42
3.2.1	Vakuum-UV-Strahlungsquelle	42
3.2.2	Flugzeit-Massenspektrometer	44

3.3	Zeitstruktur und Datenerfassung	46
3.4	Probenpräparation	47
3.4.1	Strömungssystem	48
3.4.2	Chlormonoxid	49
3.4.3	ClO-Dimer	51
3.4.4	Nitrylchlorid	52
3.4.5	Brommonoxid	53
3.4.6	Bromnitrat	55
4	Ergebnisse und deren Diskussion	57
4.1	Photodissoziation von Chlormonoxid	57
4.1.1	Photoionisation des atomaren Sauerstoffs	59
4.1.2	Zustandsselektiver Nachweis atomaren Photoprodukte von ClO	65
4.1.3	Bestimmung absoluter Photoionisationsquerschnitte	73
4.1.4	Diskussion der Ergebnisse	81
4.2	Photolyse des ClO-Dimers	84
4.2.1	Bedeutung des ClO-Dimers für den stratosphärischen Ozonabbau	84
4.2.2	Photoionisation des ClO-Dimers	87
4.2.3	Stabilität des ClO-Dimers	92
4.2.4	Photolyse des ClO-Dimers im UV-Bereich	94
4.2.5	Diskussion von atmosphärischen Implikationen	99
4.3	Photofragmentation von Nitrylchlorid im Vakuum-UV- und UV-Bereich	104
4.3.1	Photofragmentation von Nitrylchlorid im Vakuum-UV-Bereich	106
4.3.2	Photolyse-Massenspektren von ClNO ₂	111
4.3.3	Bestimmung primärer Quantenausbeuten	115
4.3.4	Diskussion von atmosphärischen Implikationen	119
4.4	Photodissoziation des BrO-Radikals	121

4.4.1	Absorption des BrO-Radikals im UV-Bereich	121
4.4.2	Photolyse-Massenspektren des BrO-Radikals	123
4.4.3	Bestimmung absoluter Photoionisationsquerschnitte von BrO(X(² 11)) und Br(² P)	126
4.4.4	Diskussion der Ergebnisse	128
4.5	Photolyse von Bromnitrat	131
4.5.1	Photolyse-Massenspektren von BrONO ₂	133
4.5.2	Diskussion von atmosphärischen Implikationen	137
5	Zusammenfassung der Ergebnisse	141
6	Literaturverzeichnis	145

Kapitel 1

Einleitung

Halogenhaltigen atmosphärischen Spurengasen wird eine Schlüsselrolle bei lokalen, regionalen und globalen Veränderungen der Erdatmosphäre zugesprochen [1–3]. Die Photolyse dieser Stoffe durch ultraviolette Strahlung der Sonne führt zum Eintrag reaktiver Atome und Radikale in die Atmosphäre. Dies betrifft vor allem den stratosphärischen Ozonabbau, der nach heutigem Kenntnisstand durch Reaktionszyklen katalysiert wird. Dabei ist die Photolyse halogenhaltiger Spurengase an zentraler Stelle beteiligt [4, 5]. Ebenso werden freie Halogenradikale durch Photolyse in die Troposphäre eingetragen, so dass sie dort an Photooxidationsprozessen mitwirken können [6].

Von besonderer Bedeutung im Zusammenhang mit der antarktischen Ozonzerstörung sind Halogenoxide wie das Chlormonoxid-Radikal (ClO) und das Brommonoxid-Radikal (BrO) [2, 5]. ClO-Radikale entstehen beim Abbau des Ozons durch atomares Chlor. Unter den Bedingungen der kalten, polaren Stratosphäre können ClO-Radikale im ClO-Dimer (Cl₂O₂) gebunden werden. Für die Photolyse des Cl₂O₂ nach Lichtabsorption im nahen UV während des polaren Frühlings werden zwei konkurrierende Prozesse diskutiert [7–10]: Die photoinduzierte Dissoziation des Dimers in zwei ClO-Radikale leistet keinen Beitrag zur Ozonzerstörung, dagegen bewirkt die Photolyse zu atomarem Chlor und Sauerstoff einen katalytischen Reaktionszyklus, in dem ein Chlor-Atom zahlreiche Ozonmoleküle zerstören kann [11]. Konkurrierende Photolyseprozesse, die in unterschiedlichem Ausmaß zum Ozonabbau beitragen, werden auch für Bromnitrat (BrONO₂) [12, 13], das sich in der polaren Stratosphäre durch die Reaktion von BrO-Radikalen mit Stickstoffdioxid bildet, und Nitrylchlorid (ClNO₂) [14–16] diskutiert. ClNO₂ tritt zudem in der Troposphäre auf und kann deren Photooxidationskapazität beein-

flussen, wenn bei der Photolyse von ClNO_2 atomares Chlor freigesetzt wird [17]. Die Verzweigungsverhältnisse bei der Photolyse von Cl_2O_2 , BrONO_2 und ClNO_2 sind bisher noch mit Unsicherheiten behaftet, die zuverlässige Modellierungen von atmosphärischen Vorgängen, zum Beispiel im Zusammenhang mit Prognosen der stratosphärischen Ozonzerstörung, erschweren [18].

Quantenausbeuten und Verzweigungsverhältnisse von konkurrierenden Photolyseprozessen atmosphärischer Spurengase lassen sich in Laborexperimenten bestimmen. Dabei werden die folgenden etablierten Verfahren, wie Resonanz-Fluoreszenzspektroskopie [14, 19], zeit-aufgelöste Absorptionsspektroskopie [13, 20], Multiphotonen-Ionisation [21] oder Photofragment-Translationsenergie-Spektroskopie [10, 22] zum Nachweis der neutralen Photolyseprodukte verwendet. Nachteile dieser Methoden bestehen unter anderem in (a) ihrer Selektivität, die eine quantitative Bestimmung *sämtlicher* Photolysekanäle erschwert (Resonanz-Fluoreszenzspektroskopie, Absorptionsspektroskopie, Multiphotonen-Ionisation), (b) der Verwendung vergleichsweise hoher Messdrücke, so dass Sekundärprozesse nicht ausgeschlossen werden können (Resonanz-Fluoreszenzspektroskopie, Absorptionsspektroskopie) und (c) in der Notwendigkeit der Verwendung von Molekularstrahltechniken bei der Photofragment-Translationsenergie-Spektroskopie zur Präparation kurzlebiger atmosphärischer Spurengase wie Cl_2O_2 . Bei diesem Verfahren kann auf Grund der starken Kühlung der Moleküle in einer adiabatischen Expansion nicht sichergestellt werden, dass die präparierten Moleküle die gleichen Eigenschaften aufweisen wie die entsprechenden atmosphärischen Spurengase.

In der vorliegenden Arbeit wird ein neuartiger Ansatz verwendet, der die folgenden Komponenten beinhaltet: (a) Photolyse der Spurengase durch gepulste ultraviolette Laserstrahlung unter stoßfreien Bedingungen, (b) Ein-Photon-Ionisation der neutralen Photolyseprodukte mittels durchstimmbarer Vakuum-UV-Strahlung und (c) Identifizierung der gebildeten Photoprodukt-Ionen durch die Flugzeit-Massenspektrometrie. Der entscheidende Vorzug dieser Nachweismethode besteht darin, dass die Ein-Photon-Ionisation wegen ihrer fehlenden Selektivität im Bereich der Ionisationskontinua in vielen Fällen den Nachweis *sämtlicher* gebildeter Photoprodukte erlaubt und die Kenntnis der Photoionisationsquerschnitte einen einfachen Zugang zu den entsprechenden primären Quantenausbeuten liefert. Die Ausnutzung von Autoionisationsprozessen ermöglicht darüber hinaus den selektiven Nachweis einzelner Photolyseprodukte, deren Anregungszustands sich damit bestimmen lässt.

Dieser experimentelle Ansatz wird in der vorliegenden Arbeit zur Charakterisierung kon-

kurrierender Photolyseprozesse ausgewählter Spurengase genutzt, deren Bedeutung für die Atmosphäre bisher nicht ausreichend bekannt ist. Hierbei handelt es sich um: Cl_2O_2 , ClNO_2 und BrONO_2 . Dabei besteht das Ziel in der Bestimmung von primären Quantenausbeuten und Verzweigungsverhältnissen konkurrierender Photolysekanäle dieser Substanzen. Die Resultate werden mit Resultaten aus Feldmessungen und Modellen diskutiert, so dass sich daraus atmosphärische Implikationen ableiten lassen.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

2.1 Quantenmechanische Beschreibung von Zuständen

Der Zustand eines quantenmechanischen Systems zu einem Zeitpunkt t wird durch die Wellenfunktion Ψ beschrieben, die sich als Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$\mathbf{H}\Psi = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi \quad (2.1)$$

ergibt [23]. Hierbei ist \mathbf{H} der Hamilton-Operator, der die Energie des Systems beschreibt. Die Wellenfunktion Ψ hängt neben dem Parameter t von einem Satz von Variablen ab, der zum Beispiel im Falle eines Atoms die Ortskoordinaten und die Spinkoordinaten der Elektronen umfassen kann. Ist der Hamilton-Operator \mathbf{H} nicht explizit von der Zeit t abhängig, dann ist eine Wellenfunktion

$$\Psi = \psi e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \quad (2.2)$$

genau dann eine Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung 2.1, wenn ψ eine Eigenfunktion von \mathbf{H} ist [23]. Daraus ergibt sich die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$\mathbf{H}\psi = E\psi. \quad (2.3)$$

Dabei ist E die Energie des durch ψ beschriebenen stationären Zustands.

2.1.1 Atomare Zustände

Der Hamilton-Operator eines ruhenden Atoms mit N Elektronen ist gegeben durch [24]

$$\mathbf{H}_N = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_{j>i=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}. \quad (2.4)$$

Hierbei bezeichnet Z die Kernladungszahl des Atoms, e die Elementarladung, m_e die Elektronenmasse, ϵ_0 die elektrische Feldkonstante, r_i den Abstand zwischen dem Kern und dem i -ten Elektron und r_{ij} den Abstand zwischen dem i -ten und dem j -ten Elektron. Die ersten beiden Terme in Gleichung 2.4 beschreiben die Bewegung der Elektronen sowie deren Coulomb-Wechselwirkung mit dem Atomkern. Durch den dritten Term wird die Coulomb-Abstoßung der Elektronen berücksichtigt. Magnetische Wechselwirkungen der Elektronen sowie alle Effekte die vom Elektronenspin herrühren werden zunächst vernachlässigt. Die stationären Zustände eines Atoms ergeben sich als Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung 2.3 mit dem in Gleichung 2.4 angegebenen Hamilton-Operator. Aufgrund der Elektron-Elektron-Wechselwirkung kann jedoch keine exakte Lösung angegeben werden, so dass Näherungsmethoden zur Lösung eingesetzt werden. In der Zentralfeldnäherung wird der Hamilton-Operator eines ruhenden Atoms mit N Elektronen formuliert als [25]

$$\mathbf{H}_N^{ZF} = \sum_{i=1}^N \mathbf{h}_i \quad (2.5)$$

mit

$$\mathbf{h}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) - V(r_i). \quad (2.6)$$

Hierbei stellt $V(r_i)$ ein mittleres Potential für die Bewegung des i -ten Elektrons im Feld der übrigen $(N - 1)$ Elektronen und des Atomkerns dar. Durch Lösen der zugehörigen zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$\mathbf{H}_N^{ZF} \Psi_{\nu_1 \dots \nu_N} = E \Psi_{\nu_1 \dots \nu_N} \quad (2.7)$$

gelangt man durch selbstkonsistente Iterationsverfahren zu den Eigenfunktionen $\Psi_{\nu_1 \dots \nu_N}$ des Hamilton-Operators \mathbf{H}_N^{ZF} [26]. Die Wellenfunktionen $\Psi_{\nu_1 \dots \nu_N}$ sind antisymmetrisierte Produkte von N Einelektronenwellenfunktionen φ_{ν_i} (Spin-Orbitale) und werden als Slater-Determinanten bezeichnet. Slater-Determinanten gewährleisten die Einhaltung des Pauli-Prinzips, aufgrund dessen keine zwei Elektronen denselben Einelektronenzustand besetzen dürfen. Die Einelektronenwellenfunktion φ_{ν_i} des i -ten Elektrons ist dabei Eigenfunktion des

Einelektronen-Hamilton-Operators \mathbf{h}_i . Obwohl das mittlere Potential $V(r_i)$ im Allgemeinen von einem reinen Coulomb-Potential abweicht, können die Einelektronenwellenfunktionen φ_{ν_i} durch einen Satz von Quantenzahlen $\nu_i = \{n, \ell, m_\ell, m_s\}_i$ (n : Hauptquantenzahl, ℓ : Drehimpulsquantenzahl, m_ℓ : magnetische Quantenzahl, m_s : Spinquantenzahl) klassifiziert werden. Unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips kann ein Orbital mit den Quantenzahlen n und ℓ mit $2(2\ell + 1)$ Elektronen besetzt werden. Die Gesamtheit der Quantenzahlen $\{n, \ell\}$ der N unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips besetzten Einelektronenzustände wird als Elektronenkonfiguration eines Atoms bezeichnet. In der Nomenklatur der Einteilchenzustände werden Elektronen mit den Quantenzahlen $\ell = 0, 1, 2, 3, \dots$ durch die Buchstaben s, p, d, f, ... gekennzeichnet. Dabei werden Kombinationen von gleichem n und ℓ zu Potenzen zusammengefasst. Die Konfiguration des atomaren Sauerstoffs im Grundzustand mit zwei besetzten 1s-Orbitalen, zwei besetzten 2s-Orbitalen und 4 besetzten 2p-Orbitalen schreibt man dann konventionell als $1s^2 2s^2 2p^4$. Die Energie eines atomaren Zustands hängt in erster Näherung von seiner Konfiguration ab, d. h. welche Einelektronenzustände besetzt sind. Infolge der Elektronenwechselwirkung wird eine Konfiguration im Allgemeinen in Termen mit verschiedenen Energien aufgespalten [27].

Für die Wechselwirkung zwischen den Bahndrehimpulsen und den Spins der Elektronen in einem Atom werden verschiedene Schemata angegeben [26, 28]. Dabei stellen die LS-Kopplung (Russell-Saunders-Kopplung) und die jj-Kopplung idealisierte Grenzfälle für die Beschreibung der Kopplung bei leichten bzw. schweren Atomen dar. Der Bereich zwischen diesen beiden Grenzfällen wird durch intermediäre Kopplungsschemata beschrieben.

Das LS-Kopplungsschema beruht auf der Annahme, dass die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Elektronen groß im Vergleich zur Wechselwirkung der magnetischen Momente ist, die verbunden sind mit dem Bahndrehimpuls $\vec{\ell}_i$ und dem Spin \vec{s}_i eines Elektrons (Spin-Bahn-Wechselwirkung). Die Spin-Bahn-Wechselwirkung wird daher zunächst vernachlässigt. Der elektronische Gesamtbahndrehimpuls $\vec{\mathbf{L}}$ und der Gesamtspin $\vec{\mathbf{S}}$ eines Atoms setzen sich zusammen aus den Bahndrehimpulsen $\vec{\ell}_i$ bzw. den Spins \vec{s}_i der N Elektronen:

$$\vec{\mathbf{L}} = \sum_{i=1}^N \vec{\ell}_i \quad (2.8)$$

und

$$\vec{\mathbf{S}} = \sum_{i=1}^N \vec{s}_i. \quad (2.9)$$

Deren z -Komponenten \mathbf{L}_z und \mathbf{S}_z vertauschen mit den Hamilton-Operatoren \mathbf{H}_N und \mathbf{H}_N^{ZF} , so dass die Funktionen $\Psi_{\nu_1 \dots \nu_N}$ auch Eigenfunktionen von \mathbf{L}_z und \mathbf{S}_z sind:

$$\mathbf{L}_z \Psi_{\nu_1 \dots \nu_N} = \hbar M_L \Psi_{\nu_1 \dots \nu_N} \quad (2.10)$$

$$\mathbf{S}_z \Psi_{\nu_1 \dots \nu_N} = \hbar M_S \Psi_{\nu_1 \dots \nu_N}. \quad (2.11)$$

Dagegen vertauschen $\vec{\mathbf{L}}^2$ und $\vec{\mathbf{S}}^2$ normalerweise nicht mit \mathbf{H}_N^{ZF} , so dass die $\Psi_{\nu_1 \dots \nu_N}$ im Allgemeinen keine Eigenfunktionen von $\vec{\mathbf{L}}^2$ und $\vec{\mathbf{S}}^2$ sind. Es können jedoch Linearkombinationen von Slater-Determinanten einer Eielektronenkonfiguration in der Form

$$\Phi_k = \sum_n c_{nk} \Psi_{\nu_1 \dots \nu_N n} \quad (2.12)$$

gefunden werden, die Eigenfunktionen von $\vec{\mathbf{L}}^2$ und $\vec{\mathbf{S}}^2$ sind:

$$\vec{\mathbf{L}}^2 \Phi_k = \hbar^2 L(L+1) \Phi_k, \quad (2.13)$$

$$\vec{\mathbf{S}}^2 \Phi_k = \hbar^2 S(S+1) \Phi_k. \quad (2.14)$$

Die Eigenwerte von $\vec{\mathbf{L}}^2$ und $\vec{\mathbf{S}}^2$ sind $L(L+1)\hbar^2$ bzw. $S(S+1)\hbar^2$. Die Quantenzahl L des Gesamtbahndrehimpulses kann die Werte $L = 0, 1, 2, \dots$ und die Quantenzahl S des Gesamtspins die Werte $S = 0, 1/2, 1, \dots$ annehmen. Zu jedem Wert von L und S gibt es $(2L+1)(2S+1)$ entartete Zustände, die den verschiedenen Eigenwerten $M_L \hbar$ und $M_S \hbar$ von \mathbf{L}_z bzw. \mathbf{S}_z entsprechen. Für einen gegebenen Wert von L kann M_L die Werte $-L, -L+1, \dots, L-1, L$ annehmen. Ebenso kann M_S die Werte $-S, -S+1, \dots, S-1, S$ für einen gegebenen Wert von S annehmen.

Die durch Φ_k beschriebenen Zustände lassen sich nach den Quantenzahlen L, S, M_L und M_S klassifizieren und werden durch Angabe der Elektronenkonfiguration sowie eines Terms in der Form

$$^{2S+1}L \quad (2.15)$$

beschrieben. Üblicherweise wird die Quantenzahl des Gesamtbahndrehimpulses $L = 0, 1, 2, 3, \dots$ durch die großen Buchstaben S, P, D, F, \dots gekennzeichnet. Die Multiplizität $(2S+1)$ wird durch die Quantenzahl des Gesamtspins S bestimmt und wird links oben an den L -kennzeichnenden Buchstaben geschrieben. Zum Beispiel gehört zu einem Zustand, der durch die Quantenzahlen $L = 1$ und $S = 1$ gekennzeichnet ist, der Term 3P . Wenn die Spin-Bahn Wechselwirkung nicht mehr vernachlässigt werden kann, wird der Ausdruck 2.15 durch die

Quantenzahl J des Gesamtdrehimpulses ergänzt.

Die Angabe einer Elektronenkonfiguration beschreibt den Zustand eines Atoms nicht eindeutig, da im Allgemeinen zu einer Elektronenkonfiguration mehrere Slater-Determinanten gehören, die sich in den Werten der Quantenzahlen m_ℓ und m_s der verwendeten Einelektronenwellenfunktion voneinander unterscheiden [27]. Im Folgenden soll am Beispiel des atomaren Sauerstoffs gezeigt werden, wie aus einer Elektronenkonfiguration die zugehörigen Terme abgeleitet werden können. Der atomare Sauerstoff besitzt im Grundzustand die Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^4$. Die Elektronen von vollbesetzten Orbitalen tragen nicht zum Gesamtdrehimpuls \vec{L} und dem Gesamtspin \vec{S} bei [27], so dass beim atomaren Sauerstoff die Elektronen des 1s- und des 2s-Orbitals nicht berücksichtigt zu werden brauchen. Desweiteren verhält sich ein Elektronenloch in einer Unterschale wie ein Elektron, so dass zum Beispiel eine np^4 -Konfiguration dieselben Terme liefert wie eine np^2 -Konfiguration. Daher reduziert sich das Problem auf die Kopplung zweier äquivalenter p-Elektronen (np^2 -Konfiguration). Das Pauli-Prinzip verbietet die Konstruktion von Slater-Determinanten aus Einelektronenwellenfunktionen zweier Elektronen, bei denen alle vier Quantenzahlen n , ℓ , m_ℓ und m_s übereinstimmen. Es gibt $\frac{(2(2\ell+1))!}{k!(2(2\ell+1)-k)!}$ Möglichkeiten um k Elektronen auf die $2(2\ell+1)$ möglichen Einelektronenzustände zu verteilen. Für die np^2 -Konfiguration mit $\ell = 1$ und $k = 2$ werden daher 15 Terme erwartet, während sich z. B. für eine abgeschlossene Schale mit einer np^6 -Konfiguration nur ein Term ergibt.

Die Elektronen der np^2 -Konfiguration werden im Folgenden als "1" und "2" bezeichnet. Deren Einelektronenwellenfunktionen sind durch die Quantenzahlen $\ell_i = 1$, $(m_\ell)_i = -1, 0, 1$, $s_i = \frac{1}{2}$ und $(m_s)_i = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ mit $i = 1, 2$ charakterisiert. Die 15 verschiedenen Kombinationen der Quantenzahlen $(m_\ell)_i$ und $(m_s)_i$ sind in Tabelle 2.1 aufgeführt, wobei die Ununterscheidbarkeit der Elektronen berücksichtigt wurde. Daher erscheint z. B. die Kombination $((m_\ell)_1 = (m_\ell)_2 = 1, (m_s)_1 = -\frac{1}{2}, (m_s)_2 = \frac{1}{2})$ nicht in der Tabelle da sie identisch ist mit $((m_\ell)_1 = (m_\ell)_2 = 1, (m_s)_1 = \frac{1}{2}, (m_s)_2 = -\frac{1}{2})$. Ebenso sind in Tabelle 2.1 die Werte von $M_L = (m_\ell)_1 + (m_\ell)_2$ und $M_S = (m_s)_1 + (m_s)_2$ aufgeführt. Der größte Werte, der für M_L auftritt ist 2, so dass es aufgrund der Beziehung $\max(M_L) = L$ einen Term mit $L = 2$ geben muss. In Verbindung damit tritt $M_S = 0$ auf, woraus $S = 0$ folgt. Es gibt daher einen 1D -Term, zu dem die 5 Kombinationen $(M_L, M_S) = \{(-2,0), (-1,0), (0,0), (1,0), (2,0)\}$ gehören (siehe Tabelle 2.1). Von den verbleibenden Kombinationen der Quantenzahlen M_L und M_S tritt 1 als größter Wert für M_L in Verbindung mit $M_S = 1$ auf. Daraus ergibt sich $L = 1$ und

Tabelle 2.1: Ableitung der Terme einer np^2 -Konfiguration. Im Rahmen des LS-Kopplungsschemas werden die drei Terme 3P , 1D und 1S abgeleitet (Einzelheiten siehe Text) [29].

	Werte														
$(m_\ell)_1$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	-1
$(m_\ell)_2$	1	0	0	0	0	-1	-1	-1	-1	0	-1	-1	-1	-1	-1
$(m_s)_1$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
$(m_s)_2$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
M_L	2	1	1	1	1	0	0	0	0	0	-1	-1	-1	-1	-2
M_S	0	1	0	0	-1	1	0	0	-1	0	1	0	0	-1	0
Die Paare von M_L und M_S können folgendermaßen geordnet werden:															
M_L	2	1	0	-1	-2	1	0	-1	1	0	-1	1	0	-1	0
M_S	0	0	0	0	0	1	1	1	0	0	0	-1	-1	-1	0
	1D					3P					1S				

$S = 1$, so dass ein 3P -Term vorliegt, der insgesamt 9 verschiedene Kombinationen enthält (siehe Tabelle 2.1). Übrig bleibt die Kombination $M_L = 0$ und $M_S = 0$, also ein 1S -Term. Somit wurden aus der np^2 -Konfiguration die nach dem Pauli-Prinzip erlaubten Terme 3P , 1D , und 1S abgeleitet. Im Falle zweier nicht-äquivalenter Elektronen (npn' p-Elektronenkonfiguration), die sich in der Hauptquantenzahl unterscheiden, sind zusätzlich die Terme 3S , 1P und 3D erlaubt. Die energetische Reihenfolge der Terme kann mit Hilfe der Hundschen Regeln ermittelt werden [27]:

1. Unter den verschiedenen Termen zu einer Konfiguration liegt derjenige mit der höchsten Multiplizität (d.h. mit dem höchsten S -Wert) am tiefsten.
2. Gibt es mehrere Terme zu einer Konfiguration mit der gleichen Multiplizität, so liegt derjenige mit dem höchsten Drehimpuls (d.h. mit dem höchsten L -Wert) am tiefsten.

Bei der np^2 -Konfiguration liegt der 3P -Term energetisch am tiefsten, gefolgt vom 1D und dem 1S -Term.

Im Rahmen der LS-Kopplung wurde die Spin-Bahn-Wechselwirkung der Elektronen zunächst

vernachlässigt. Die Kopplung zwischen dem Spin \vec{s}_i eines Elektrons und seines Bahndrehimpulses $\vec{\ell}_i$ kann näherungsweise durch den Zusatzterm

$$\mathbf{V}_{\ell s} = \sum_{i=1}^N \xi_i \vec{\ell}_i \circ \vec{s}_i \quad (2.16)$$

im Hamilton-Operators eines Atoms berücksichtigt werden. Hierbei bezeichnet ξ_i den Spin-Bahn-Wechselwirkungsparameter. $\mathbf{V}_{\ell s}$ vertauscht im Allgemeinen nicht mit $\vec{\mathbf{L}}^2$ und $\vec{\mathbf{S}}^2$, so dass die Eigenfunktionen Φ_k streng genommen nicht mehr nach den Quantenzahlen L und S klassifiziert werden dürfen. Dagegen vertauscht $\mathbf{V}_{\ell s}$ mit dem Quadrat und einer Komponente des Gesamtdrehimpuls-Operators $\vec{\mathbf{J}}$, der im Rahmen der LS-Kopplung definiert ist als

$$\vec{\mathbf{J}} = \vec{\mathbf{L}} + \vec{\mathbf{S}}. \quad (2.17)$$

Die Funktionen Φ_k sind auch Eigenfunktionen der Operatoren $\vec{\mathbf{J}}^2$ und \mathbf{J}_z :

$$\vec{\mathbf{J}}^2 \Phi_k = \hbar^2 J(J+1) \Phi_k \quad (2.18)$$

$$\mathbf{J}_z \Phi_k = \hbar M_J \Phi_k. \quad (2.19)$$

Die Quantenzahl J des Gesamtdrehimpulses kann die Werte $|L - S| \leq J \leq |L + S|$ annehmen. Zu einem Wert von J kann die Quantenzahl M_J die Werte $-J \leq M_J \leq J$ annehmen. Wenn die Spin-Bahn-Wechselwirkung sehr klein ist, sind L und S immer noch gute Quantenzahlen [27]. Da der Spin-Bahn-Wechselwirkungsparameter ξ proportional zur vierten Potenz der Kernladungszahl Z ist, ist dies zulässig bei leichten Atomen. Der Einfluss der Spin-Bahn-Wechselwirkung kann dann berücksichtigt werden, indem man die nach L und S klassifizierten Φ_k zu Eigenfunktionen von $\vec{\mathbf{J}}^2$ und \mathbf{J}_z koppelt. Die Terme werden daher zusätzlich durch die Quantenzahl J des Gesamtdrehimpulses gekennzeichnet, die rechts unten an den Ausdruck 2.15 geschrieben wird. Durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung wird die Entartung der Φ_k mit unterschiedlichem J bei gleichem L und S aufgehoben. Jeder Term ^{2S+1}L spaltet dann in $2S + 1$ (falls $S \leq L$) oder in $2L + 1$ (falls $L \leq S$) Terme $^{2S+1}L_J$ auf, die als Multiplett bezeichnet werden. Die Aufspaltung ist proportional zur Quantenzahl J . Dabei wird zwischen normalen Multipletts, bei denen der Term mit dem kleinsten J energetisch am tiefsten liegt, und invertierten Multipletts unterschieden, bei denen der Term mit dem größten J die niedrigste Energie besitzt. Allgemein legen die beiden folgenden Regeln fest, ob ein normales oder invertiertes Multiplett von äquivalenten Elektronen vorliegt [29]:

1. Ist ein Orbital weniger als halbvoll mit äquivalenten Elektronen besetzt, resultiert ein normales Multiplett.
2. Ist ein Orbital mehr als halbvoll mit äquivalenten Elektronen besetzt, resultiert ein invertiertes Multiplett.

Damit ergibt sich, dass die ${}^3P_{2,1,0}$ Terme der np^4 -Konfiguration in ein invertiertes Multiplett aufspalten, so dass 3P_2 den Grundzustand bildet, gefolgt vom 3P_1 und dem 3P_0 Zustand.

In Tabelle 2.2 sind die Grundzustandskonfigurationen des atomaren Sauerstoffs, des atomaren Chlors und des atomaren Broms aufgeführt. Die daraus im Rahmen der LS-Kopplung abgeleiteten Multiplett-Terme sowie deren Energien sind ebenfalls aufgeführt. Die Aufspaltung der Multiplett-Terme nimmt vom Sauerstoff über das Chlor zum Brom hin zu, da die Spin-Bahn-Wechselwirkung mit zunehmender Kernladungszahl stärker wird. Die Terme und Wellenfunktionen der Halogenatome werden daher besser durch die intermediäre Kopplung beschrieben. Trotzdem ist es allgemein üblich deren Zustände durch Termsymbole des LS-Kopplungsschemas zu klassifizieren [30].

2.1.2 Molekulare Zustände

Grundlage für die Beschreibung von molekularen Zuständen ist die Born-Oppenheimer-Näherung, in deren Rahmen die Bewegung der Kerne als unabhängig von der Bewegung der Elektronen angenommen wird [33]. Dann kann der Hamilton-Operator eines Moleküls mit M Kernen (Indizes i, j) und N Elektronen (Indizes k, l) geschrieben werden als

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_{\text{el}} + \mathbf{H}_{\text{Kern}} \quad (2.20)$$

mit

$$\mathbf{H}_{\text{el}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{k=1}^N \left(\frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \right) - \sum_{i=1}^M \sum_{k=1}^N \frac{Z_i e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} + \sum_{k>l=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{lk}} \quad (2.21)$$

und

$$\mathbf{H}_{\text{Kern}} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^M \frac{1}{m_{\text{Kern},i}} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) + \sum_{j>i=1}^M \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + V_{\text{el}}. \quad (2.22)$$

Hierbei werden die Koordinaten der Kerne in \mathbf{H}_{el} als Parameter betrachtet. Der erste Summand in Gleichung 2.21 beschreibt die kinetische Energie der Elektronen, der zweite Summand die Elektron-Kern-Anziehung und der dritte Summand die Elektron-Elektron-Abstoßung.

Tabelle 2.2: Grundzustandskonfigurationen und Terme des atomaren Sauerstoffs, des atomaren Chlors und des atomaren Broms. Die Energien der Terme wurden den Referenzen [31,32] entnommen.

Atom	Konfiguration	Term	Energie (eV)
O	$1s^2 2s^2 2p^4$	3P_2	0
		3P_1	0.019622
		3P_0	0.028141
Cl	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$	$^2P_{3/2}$	0
		$^2P_{1/2}$	0.109397
Br	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 4p^5$	$^2P_{3/2}$	0
		$^2P_{1/2}$	0.456912

In Gleichung 2.22 entspricht der erste Summand der kinetischen Energie der Kerne und der zweite Summand berücksichtigt die Kern-Kern-Abstoßung. Die Gesamtwellenfunktion eines Moleküls lässt sich im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung schreiben als ein Produkt aus Rotations-, Schwingungs- und elektronischer Wellenfunktion [33]:

$$\Psi = \Psi_{el} \Psi_{rot} \Psi_{vib}. \quad (2.23)$$

Der Hamilton-Operator der Elektronenbewegung liefert die Eigenfunktionen Ψ_{el} und die Energieeigenwerte E_{el} für eine feste Molekülgeometrie durch Lösen der Schrödinger-Gleichung

$$\mathbf{H}_{el} \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el}. \quad (2.24)$$

Die Energieeigenwerte E_{el} hängen parametrisch von den Kernkoordinaten ab und führen zum Potential V_{el} . Die Summe aus V_{el} und dem Coulomb-Potential der Kern-Kern-Abstoßung bildet das Potential V_{Kern} , in dem sich die Kerne bewegen. Für einen gegebenen elektronischen Zustand bezeichnet man V_{Kern} als die potentielle Energie eines Moleküls. V_{Kern} ist im Allgemeinen eine Funktion von $3M - 6$ ($3M - 5$ für lineare Moleküle) Relativkoordinaten, wobei M die Anzahl der Kerne angibt, und wird als Potentialhyperfläche, bzw. im Falle zweiatomiger Moleküle als Potentialkurve bezeichnet. Jeder elektronische Zustand eines Moleküls ist durch eine solche Potentialfläche gekennzeichnet. Besitzt eine Potentialfläche keine Minimum, so bezeichnet man den elektronischen Zustand als repulsiv (oder nicht-bindend). Potentialflächen mit zumindest einem Minimum werden als stabil (oder bindend) bezeichnet.

Durch Lösen der Schrödinger-Gleichung mit dem Hamilton-Operator \mathbf{H}_{Kern} in Gleichung 2.22 erhält man die Wellenfunktion der Kernbewegung für einen elektronischen Zustand, die sich separieren lässt in eine Rotationswellenfunktion Ψ_{rot} und eine Schwingungswellenfunktion Ψ_{vib} . Für zweiatomige Moleküle werden die Schwingungszustände durch die Schwingungsquantenzahl v und die Zustände der Rotation durch die Rotationsquantenzahl R klassifiziert. Allgemein erfolgt die Klassifikation elektronischer Zustände von Molekülen aufgrund der Symmetrieeigenschaften ihrer Wellenfunktionen Ψ_{el} . Dabei werden elektronische Zustände mehratomiger Moleküle durch einen Ausdruck der Form

$${}^{2S+1}\Gamma \quad (2.25)$$

gekennzeichnet [33]. Hierbei bezeichnet Γ die Symmetriespezies der elektronischen Wellenfunktion. Zusätzlich wird die Multiplizität $(2S + 1)$ angegeben, die durch die Quantenzahl S des Gesamtspins bestimmt wird. Molekulare Grundzustände mehratomiger Moleküle werden stets mit \tilde{X} gekennzeichnet, das dem Ausdruck 2.25 vorangestellt wird. Elektronisch angeregte Zustände gleicher Multiplizität werden mit den Buchstaben $\tilde{A}, \tilde{B}, \tilde{C}, \dots$ bezeichnet. Angeregte Zustände, deren Multiplizität von der des Grundzustands abweicht, werden mit den kleinen Buchstaben $\tilde{a}, \tilde{b}, \tilde{c}, \dots$ gekennzeichnet. Zur Beschreibung der elektronischen Zustände zweiatomiger Moleküle wird jeweils die Tilde weggelassen. Im Falle zweiatomiger Moleküle werden die elektronischen Terme durch einen Ausdruck der Form

$${}^{2S+1}\Lambda_{\Omega} \quad (2.26)$$

gekennzeichnet. Die Klassifikation der elektronischen Zustände erfolgt nach den Quantenzahlen Λ , S und Ω , deren Bedeutung im Folgenden erläutert wird.

Die Bahndrehimpulse der Elektronen in einem Molekül koppeln zum Gesamtbahndrehimpuls $\vec{\mathbf{L}}$. In einem zweiatomigen Molekül bewegen sich die Elektronen in einem entlang der Molekülachse axialsymmetrischen Feld, das von den Kernen herrührt. $\vec{\mathbf{L}}$ führt daher eine Präzessionsbewegung um die Kern-Kern-Verbindungsachse aus. Die Komponente von $\vec{\mathbf{L}}$ entlang der Kern-Kern-Verbindungsachse wird durch den Drehimpuls $\mathbf{\Lambda}$ repräsentiert (siehe Abbildung 2.1). $\mathbf{\Lambda}$ besitzt die Eigenwerte $\Lambda\hbar$, wobei Λ die Werte $\Lambda = 0, 1, 2, \dots, L$ annehmen kann. Entsprechend den Werten $\Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$ werden die zugehörigen elektronischen Zustände mit den griechischen Buchstaben $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$ bezeichnet.

Ebenso bilden die Spins der Elektronen eines Moleküls einen resultierenden Gesamtspin $\vec{\mathbf{S}}$, dessen Quantenzahl S entweder ganzzahlige oder halbzahlige Werte annehmen kann. Für

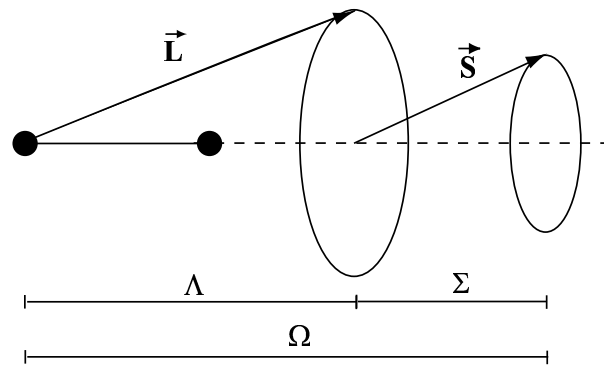


Abbildung 2.1: Vektordiagramm zur Erläuterung der Kopplung von \vec{L} und \vec{S} an die Kern-Kern-Verbindungsachse eines zweiatomigen Moleküls. Λ und Σ koppeln zum Gesamtdrehimpuls Ω . Einzelheiten siehe Text.

Σ -Zustände ist \vec{S} raumfixiert, solange das Molekül nicht rotiert und keine externen magnetischen Felder vorhanden sind. Andererseits, falls $\Lambda \neq 0$ (Π -, Δ -, ... Zustände) gilt, existiert ein internes magnetisches Feld entlang der Kern-Kern-Verbindungsachse, das von der Elektronenbewegung herrührt. Das Magnetfeld verursacht eine Präzessionsbewegung von \vec{S} um die Feldrichtung (hier die Kern-Kern-Verbindungsachse). Die Komponente von \vec{S} entlang der Kern-Kern-Verbindungsachse wird durch Σ repräsentiert (siehe Abbildung 2.1). Σ besitzt die Eigenwerte $\Sigma\hbar$, wobei die Quantenzahl Σ die Werte $\Sigma = -S, -S + 1, \dots, S - 1, S$ annehmen kann.

Der elektronische Gesamtbahndrehimpuls entlang der Kern-Kern-Verbindungsachse wird mit Ω bezeichnet. Ω ergibt sich durch Kopplung von Λ und Σ und besitzt die Eigenwerte $\Omega\hbar$. Für die Quantenzahl Ω des elektronischen Bahndrehimpulses entlang der Kern-Kern-Verbindungsachse gilt dann $\Omega = |\Lambda + \Sigma|$. Durch die Wechselwirkung von Σ mit dem magnetischen Feld, das durch die Elektronenbewegung verursacht wird, kommt es zu einer Aufspaltung eines Term mit $\Lambda \neq 0$ in $2S + 1$ Komponenten. Zum Beispiel ergibt sich für $S = 1/2$ ($\Sigma = -1/2, 1/2$) und $\Lambda = 1$ ein Dublett mit $\Omega = 1/2$ und $\Omega = 3/2$, zu dem die Terme ${}^2\Pi_{3/2}$ und ${}^2\Pi_{1/2}$ gehören.

Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung wurde zunächst die Wechselwirkung von Kern- und Elektronenbewegung vernachlässigt und als voneinander unabhängig angenommen. Im Folgenden soll die Kopplung von Rotations- und Elektronenbewegung berücksichtigt werden. Im Falle zweiatomiger Moleküle erfolgt dies durch Kopplungsschemata, die in den Hundschen

Kopplungsfällen (a)-(e) zusammengefasst sind, und ausführlich in Referenz [34] diskutiert werden. Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten zweiatomigen Moleküle sind ausschließlich die Hundschens Kopplungsfälle (a) und (c) von Interesse.

Im Hundschens Kopplungsfall (a) wird angenommen, dass die Wechselwirkung der Kernrotation mit dem Bahndrehimpuls und dem Spin der Elektronen sehr schwach sei [34]. Dagegen sei die Kopplung von Bahndrehimpuls \vec{L} und Spin \vec{S} an die Kern-Kern-Verbindungsachse stark (siehe Abbildung 2.1). Der elektronische Bahndrehimpuls $\vec{\Omega}$ und der Drehimpuls \vec{R} der Kernrotation bilden den Gesamtdrehimpuls \vec{J} . Das Kopplungsschema ist in Abbildung 2.2(a) dargestellt. Die Größe und die Richtung des Drehimpulses \vec{J} sind konstant. Im Hundschens Kopplungsfall (a) sind J , S , Λ , Σ und Ω gute Quantenzahlen [35]. Für ein gegebenes Ω kann J die Werte Ω , $\Omega + 1$, $\Omega + 2$, ... annehmen. Zustände mit $J < \Omega$ treten nicht auf.

Der Hundschens-Kopplungsfall (c) tritt insbesondere bei schweren Molekülen auf, bei denen die Spin-Bahn-Wechselwirkung von \vec{L} und \vec{S} stärker ist als deren Kopplung an die Kern-Kern-Verbindungsachse [34]. In diesem Fall sind Λ und Σ nicht definiert. \vec{L} und \vec{S} koppeln jedoch zum Drehimpuls \vec{J}_a . Dessen Komponente bezüglich der Kern-Kern-Verbindungsachse

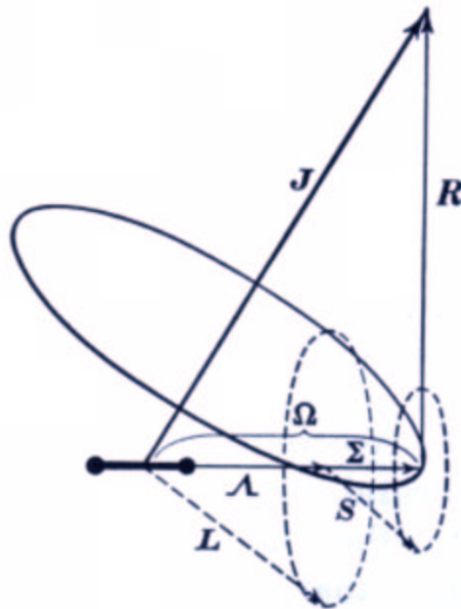


Abbildung 2.2: Vektordiagramm zur Erklärung des Hundschens-Kopplungsfalls (a) [34]. Erläuterungen siehe Text.

2.2 Photoabsorption

Die Wechselwirkung von Atomen oder Molekülen mit elektromagnetischer Strahlung äußert sich unter anderem in Übergängen zwischen atomaren bzw. molekularen Zuständen in Form von Absorptions- und Emissionsvorgängen. Die quantitative Behandlung der Wechselwirkung wird im Allgemeinen im Rahmen der zeitabhängigen Störungstheorie durchgeführt [24]. Dabei ergibt sich für den Übergang eines Atoms oder Moleküls aus dem Ausgangszustand ψ_m mit der Energie E_m in den Endzustand ψ_n mit der Energie E_n eine Übergangswahrscheinlichkeit (pro Zeiteinheit) von

$$W_{mn} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_n | \mathbf{d} | \psi_m \rangle|^2 \delta(E_n - E_m - h\nu). \quad (2.27)$$

Hierbei bezeichnet \mathbf{d} den elektrischen Dipol-Operator, $h\nu$ die Photonenenergie der elektromagnetischen Strahlung. Aus Gleichung 2.27 wird zunächst ersichtlich, dass ein Übergang zwischen den Zuständen mit einer von Null verschiedenen Wahrscheinlichkeit auftritt, wenn die Bohrsche Frequenzbedingung

$$E_n - E_m = h\nu \quad (2.28)$$

erfüllt ist. Aus einer Diskussion der Matrixelemente $\langle \psi_n | \mathbf{d} | \psi_m \rangle$ ergeben sich Auswahlregeln für elektrische Dipolübergänge von Atomen und Molekülen. Dabei werden die Symmetrieeigenschaften der Wellenfunktionen ψ_n und ψ_m sowie des Dipol-Operators berücksichtigt. Die Auswahlregeln für Atome und zweiatomige Moleküle sind in Tabelle 2.3 bzw. Tabelle 2.4 zusammengefasst [24, 34].

Tabelle 2.3: Auswahlregeln für elektrische Dipolübergänge zwischen atomaren Zuständen, die im Rahmen des LS-Kopplungsschemas beschrieben werden können [24].

Quantenzahl	Auswahlregel
L	$\Delta L = 0, \pm 1$, außer $L_m = L_n = 0$
S	$\Delta S = 0$
J	$\Delta J = 0, \pm 1$, außer $J_m = J_n = 0$

Tabelle 2.4: Auswahlregeln für elektrische Dipolübergänge von zweiatomigen Molekülen [34]. Die aufgeführten Auswahlregeln gelten für den Hundschen Kopplungsfall (a). Im Kopplungsfall (c) sind nur die Auswahlregeln für Ω und J zu erfüllen.

Quantenzahl	Auswahlregel
J	$\Delta J = 0, \pm 1$, außer $J_m = J_n = 0$
Ω	$\Delta \Omega = 0, \pm 1$
Λ	$\Delta \Lambda = 0, \pm 1$
S	$\Delta S = 0$
Σ	$\Delta \Sigma = 0$

2.3 Direkte Photoionisation und Autoionisation

2.3.1 Direkte Photoionisation

Als direkte Photoionisation bezeichnet man die Freisetzung eines Elektrons aus einem Atom oder einem Molekül durch die Absorption eines Photons genügend hoher Energie:



Die dafür benötigte Energie IE wird als Ionisierungsenergie bezeichnet. Die Photoionisation kann aufgefasst werden als die Photoanregung eines Atoms oder Moleküls aus einem gebundenen Neutralzustand in einen Kontinuumszustand. Der Kontinuumszustand eines Atoms kann dabei durch eine Produktwellenfunktion beschrieben werden, die sich aus der Wellenfunktion $\Psi_{\nu_1 \dots \nu_{N-1}}^{(N-1)}$ des ionischen Rump fzustands der $(N-1)$ gebundenen Elektronen und der Wellenfunktion $\phi_{\varepsilon\ell}$ des freien Photoelektrons zusammensetzt [24]:

$$\Psi_n = \Psi_{\nu_1 \dots \nu_{N-1}}^{(N-1)} \phi_{\varepsilon\ell} \quad (2.30)$$

Die Auswahlregeln für die direkte Photoionisation eines Atoms entsprechen denen für die Photoabsorption (siehe Abschnitt 2.2), wenn der Kontinuumszustand als Endzustand betrachtet wird. Die Bohrsche Frequenzbedingung 2.28 ist erfüllt, da der Kontinuumszustand durch kontinuierliche Energieeigenwerte gekennzeichnet ist.

Innerhalb des LS-Kopplungsschemas werden Kontinuumszustände von Atomen üblicherweise durch den Ausdruck

$$(2S'+1 L'_{J'} + \varepsilon\ell)^{2S'+1} L_J \quad (2.31)$$

klassifiziert. Hierbei bezeichnet ℓ den Bahndrehimpuls des freien Photoelektrons ($\ell = s, p, d, \dots$) mit der kinetischen Energie ε . Den Termausdruck $^{2S'+1}L'_{J'}$, der den ionischen Rumpfzustand kennzeichnet, erhält man aus der Elektronenkonfiguration des ionischen Rumpfes durch die in Abschnitt 2.1.1 beschriebene LS-Kopplung. Durch Kopplung mit dem Drehimpuls ℓ des Photoelektrons erhält man den Termausdruck des Kontinuumszustands.

Für den ionischen Rumpf des atomaren Sauerstoffs mit der Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^3$ ergeben sich die Zustände $^4S_{3/2}$, $^2D_{3/2,5/2}$ und $^2P_{3/2,1/2}$. Aufgrund der Auswahlregel $\Delta\ell = \pm 1$ wird bei der 2p-Photoionisation entweder ein Elektron mit dem Drehimpuls $\ell = 0$ (s-Elektron) oder dem Drehimpuls $\ell = 2$ (d-Elektron) emittiert. Besitzt das Photoelektron den Bahndrehimpuls $\ell = 2$, dann ergeben sich zum Beispiel durch dessen Kopplung mit dem ionischen Rumpfzustand $^4S_{3/2}$ die Kontinuumszustände $^3D_{3,2,1}$ und $^5D_{4,3,2,1,0}$. Diese werden entsprechend dem Ausdruck 2.31 geschrieben als $(^4S_{3/2} + \varepsilon d)^3D_{3,2,1}$ bzw. $(^4S_{3/2} + \varepsilon d)^5D_{4,3,2,1,0}$.

Der Wirkungsquerschnitt für die direkte Photoionisation wird als Photoionisationsquerschnitt bezeichnet. Er ist definiert durch den Ausdruck [36]:

$$\sigma_{mn}^I = \frac{4\pi^2 \alpha a_0^2}{3} h\nu |M_{mn}|^2. \quad (2.32)$$

Hierbei ist σ_{mn}^I der Photoionisationsquerschnitt für ein Atom im Zustand Ψ_m in den Kontinuumszustand Ψ_n (siehe Gleichung 2.30). α bezeichnet die Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante, a_0 den Bohrschen Radius und $h\nu$ die Photonenenergie in Einheiten der Rydberg-Konstante. Photoionisationsquerschnitte werden häufig in der Einheit Megabarn ($1 \text{ Mb} = 1 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$) angegeben. Das Übergangs-Matrixelement M_{mn} ist in der *length*-Formulierung definiert als [36]

$$M_{mn}^l = \langle \Psi_n | \mathbf{r} | \Psi_m \rangle. \quad (2.33)$$

Alternativ kann die *velocity*-Formulierung benutzt werden [36]:

$$M_{mn}^v = \frac{\hbar^2}{m_e h\nu} \langle \Psi_n | \nabla | \Psi_m \rangle \quad (2.34)$$

Für die Berechnung der Photoionisationsquerschnitte von Mehrelektronen-Atomen werden Näherungsverfahren eingesetzt [37, 38]. Im Allgemeinen liefert daher die Berechnung von Photoionisationsquerschnitten mit dem Übergangs-Matrixelement in der *length*- bzw. der *velocity*-Formulierung Ergebnisse, die voneinander abweichen. Die Übereinstimmung ist dabei ein Maß, wie gut die Näherungs-Wellenfunktionen das Atom bzw. das Ion beschreiben. Eine exakte Übereinstimmung ergibt sich für den Fall, dass die Näherungs-Wellenfunktionen

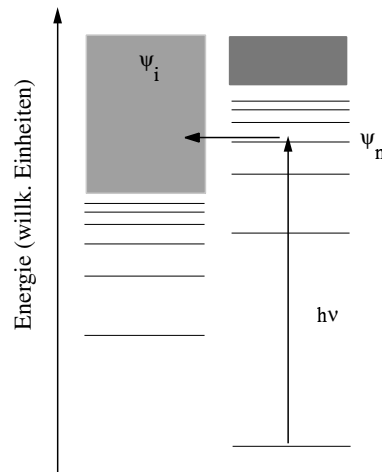


Abbildung 2.4: Vereinfachte Darstellung eines Energiediagramms zur Erklärung der Autoionisation.

den exakten Wellenfunktionen entsprechen [37].

Infolge der Bildung eines ionischen Zustands durch direkte Photoionisation kann die Fragmentation des gebildeten Ions auftreten. Dies lässt sich im Falle eines ionischen Zustands, der bezüglich des Abstands der Produkte $A^+ + B$ repulsiv ist, schreiben als:



Dieser Prozess wird im Folgenden als ionische Fragmentation bezeichnet.

2.3.2 Autoionisation

Die Autoionisation tritt auf als Folge der Anregung eines Atoms oder Moleküls in einen diskreten Neutralzustand Ψ_n , der energetisch oberhalb der Schwelle eines ionischen Kontinuumszustand Ψ_i liegt. Durch deren Wechselwirkung kann ein strahlungsloser Übergang aus dem Zustand Ψ_n in den Kontinuumszustand Ψ_i (siehe Abbildung 2.4) erfolgen. Dieser Prozess wird sowohl bei Atomen als auch bei Molekülen beobachtet und lässt sich schreiben als:



wobei A^* ein angeregtes Atom oder Molekül bezeichnet. Für Moleküle gelten die gleichen Auswahlregeln, wie sie auch bei der Prädissociation angegeben werden [33, 34]. Im Falle der Autoionisation von Atomen gilt allgemein die Auswahlregel [26]

$$\Delta J = 0 \quad (2.37)$$

Darüber hinaus müssen im Falle der LS-Kopplung zusätzlich die Auswahlregeln

$$\Delta S = 0 \text{ und } \Delta L = 0 \quad (2.38)$$

erfüllt werden [36, 39].

2.4 Neutrale Folgeprozesse der Photoabsorption

2.4.1 Direkte Photodissoziation

Die Fragmentation eines Moleküls durch die Absorption eines Photons wird als Photodissoziation bezeichnet [40]. Als Beispiel wird die Dissoziation eines Moleküls AB in die Produkte A* und B betrachtet, wobei die Produkte A* und B entweder als Atome oder Moleküle gebildet werden. Die direkte Photodissoziation kann dann beschrieben werden als



Hierbei bezeichnet $[AB]^*$ entweder das Dissoziationskontinuum eines bindenden Zustands oder einen nicht-bindenden Zustand, in den das Molekül durch die Absorption eines Photons $h\nu$ angeregt wird. Die Abbildung 2.5 veranschaulicht verschiedene Fälle der direkten Photodissoziation. In Abbildung 2.5(a) führt die Absorption eines Photons der Energie $h\nu$ zur Anregung eines Moleküls aus dem Grundzustand Ψ_m in das Dissoziationskontinuum des elektronisch angeregten Zustands Ψ_n . In Abbildung 2.5(b) führt die optische Anregung in einen elektronisch angeregten Zustand Ψ_n , der bezüglich des Abstands der beiden Produkte A* und B nicht bindend ist und somit zur Dissoziation in die Produkte führt.

2.4.2 Prädissoziation

Als Prädissoziation bezeichnet man den strahlungslosen Übergang eines Moleküls aus einem diskreten gebundenen Zustand in das Dissoziationskontinuum eines anderen Zustands. Dabei können entsprechend der Einteilung von Herzberg drei Fälle der Prädissoziation unterschieden werden: elektronische, vibratorische und rotatorische Prädissoziation [33, 34].

Bei der elektronischen Prädissoziation erfolgt ein strahlungsloser Übergang aus einem stabilen elektronischen Zustand Ψ_n eines Moleküls in das Dissoziationskontinuum eines anderen

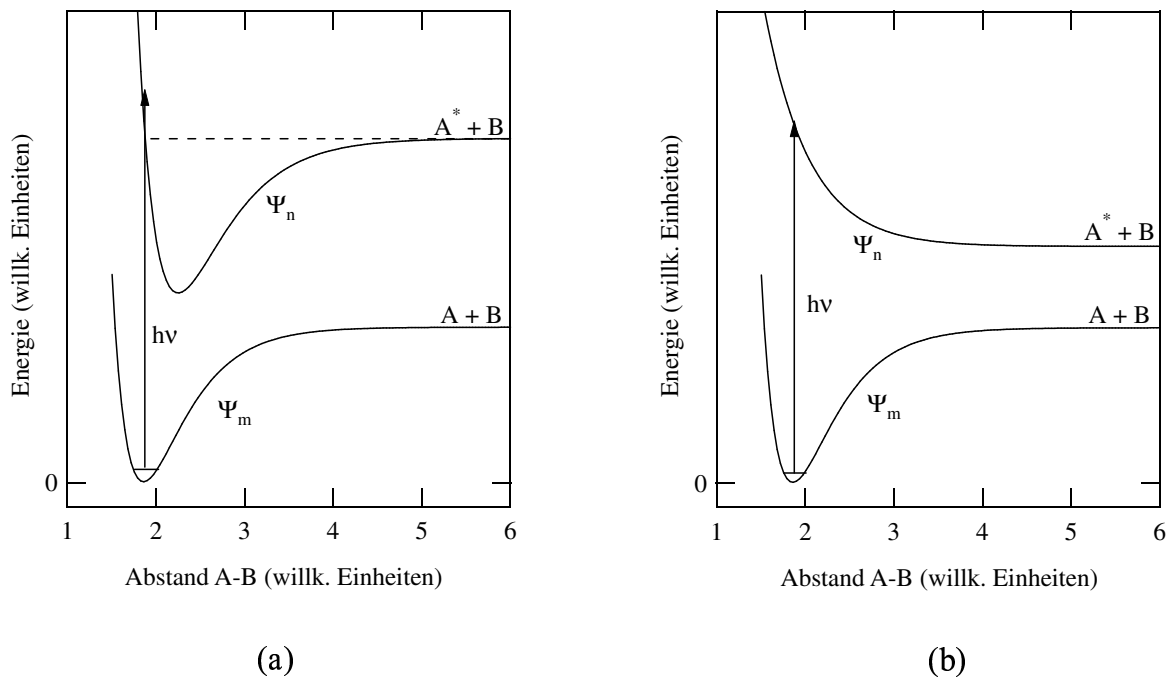


Abbildung 2.5: Diagramm zur Erklärung der direkten Photodissoziation eines Moleküls. (a) Durch die Absorption eines Photons der Energie $h\nu$ wird ein Molekül aus dem Grundzustand Ψ_m in den Bereich oberhalb der Dissoziationsgrenze (gestrichelte Linie) des bindenden Zustands Ψ_n angeregt. Die Potentialkurve Ψ_n geht asymptotisch in die Produkte $A^* + B$ über. (b) Direkte Photodissoziation durch die Anregung in den repulsiven Zustand Ψ_n , der asymptotisch in Produkte $A^* + B$ übergeht.

elektronischen Zustands oder in einen repulsiven Zustand Ψ_n (siehe Abbildung 2.6). Dieser Prozess kann sowohl bei mehratomigen als auch bei zweiatomigen Molekülen auftreten. Die elektronische Prädissociation ist bei mehratomigen Molekülen erlaubt, wenn die beteiligten Zustände dieselbe Symmetriespezies Γ und dieselbe Multiplizität aufweisen:

$$\Gamma(\Psi_m) = \Gamma(\Psi_n) \text{ und } \Delta S = 0 \quad (2.40)$$

Im Falle zweiatomiger Moleküle, deren Zustände durch den Hundschen Kopplungsfall (a) beschrieben werden können, gelten folgende Auswahlregeln für die elektronische Prädissociation [34]:

$$\Delta J = 0, \quad \Delta S = 0, \quad \Delta \Lambda = 0, \pm 1 \text{ und } \Delta \Sigma = 0. \quad (2.41)$$

Die Prädissociation findet auf einer Femtosekunden-Zeitskala statt, so dass sich dieser Prozess in der Absorptionsspektroskopie durch diffuse Bandenspektren aufgrund einer Lebensdauer-

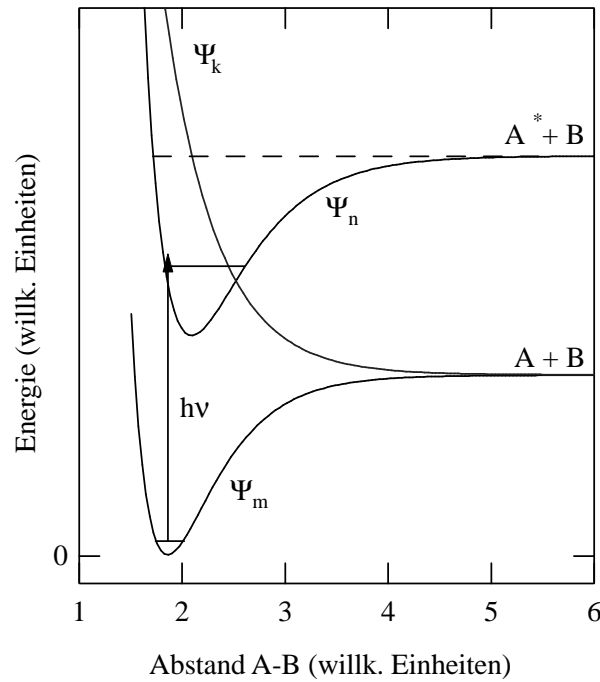


Abbildung 2.6: Diagramm zur Erklärung der elektronischen Prädissociation eines Moleküls. Durch die primäre Absorption eines Photons $h\nu$ wird ein Molekül aus dem Grundzustand Ψ_m in den angeregten bindenden Zustand Ψ_n überführt. Die Potentialkurve dieses Zustands, der asymptotisch in $A^* + B$ ausläuft, wird von der Potentialkurve eines repulsiven Zustands Ψ_k gekreuzt, der im Falle sich nicht abstoßender Potentialkurven für große Abstände in die Produkte $A + B$ übergeht. Durch den strahlungslosen Übergang aus dem Zustand Ψ_n in den Zustand Ψ_k erfolgt die Dissoziation des Moleküls vor dem Erreichen der Dissoziationsgrenze des Zustands Ψ_n (gestrichelte Linie).

verbreiterung äußert.

Liegt ein Rotationsniveau eines zweiatomigen Moleküls zu einem bestimmten Schwingungszustand oberhalb der Dissoziationsgrenze eines elektronischen Zustands, so kann ein strahlungsloser Übergang aus diesem Rotationsniveau in das Dissoziationskontinuum erfolgen. Der elektronische Zustand des Moleküls ändert sich dabei nicht. Dieser Prozess wird als rotatorische Prädissociation bezeichnet [34]. Er tritt vor allem bei Schwingungszuständen in der Nähe der Dissoziationsgrenze eines elektronischen Zustands auf, da die höheren Rotationsniveaus eines solchen Zustands leicht oberhalb der Dissoziationsgrenze liegen können.

Für zweiatomige Moleküle können in der Absorptionsspektroskopie trotzdem Rotationsniveaus beobachtet werden, die oberhalb der Dissoziationsgrenze eines elektronischen Zustands liegen [34]. Um dies zu erklären muss man die effektive Potentialkurve eines rotierenden

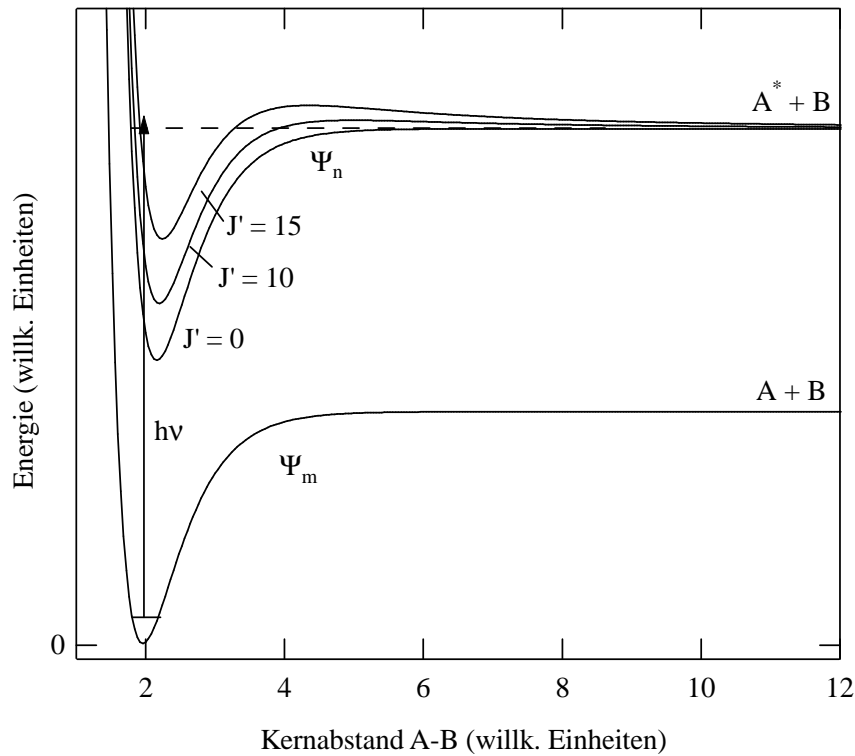


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung von effektiven Potentialkurven eines elektronischen Zustands Ψ_n für ein zweiatomiges Molekül bei unterschiedlicher Rotationsanregung (J'). Die Dissoziationsgrenze des Zustands Ψ_n für ein nicht-rotierendes Molekül ist durch die gestrichelte Linie gekennzeichnet. Wird ein Molekül aus dem Grundzustand Ψ_m in einen Schwingungszustand nahe der Dissoziationsgrenze des elektronischen Zustand Ψ_n angeregt, so kann das Molekül für große J' aufgrund einer Rotationsbarriere oberhalb der Dissoziationsgrenze existieren.

Moleküls betrachten, die beschrieben werden kann durch den Ausdruck [34]

$$V_J(r) = V_0(r) + \frac{h}{8\pi^2 c \mu r^2} J(J+1). \quad (2.42)$$

Hierbei bezeichnet $V_0(r)$ das Potential eines nicht-rotierenden zweiatomigen Moleküls, h das Plancksche Wirkungsquantum, c die Lichtgeschwindigkeit, μ die reduzierte Masse und r den Kernabstand. Der Zentrifugalterm in Gleichung 2.42 führt zu einer Rotationsbarriere dessen Lage und dessen Höhe von der Rotationsquantenzahl J abhängt (siehe Abbildung 2.7). Mit zunehmender Rotationsquantenzahl nimmt die Höhe der Barriere bezüglich der Dissoziationsgrenze zu. Für große Kernabstände gehen alle effektiven Potentialkurven in die Dissoziationsprodukte des elektronischen Zustands über. In Abbildung 2.7 sind als Beispiel die effektiven Potentialkurven eines rotierenden Moleküls für einen elektronisch angeregten Zustand Ψ_n

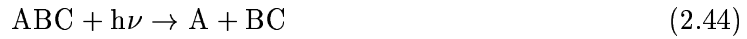
schematisch dargestellt. Führt die primäre Anregung aus dem elektronischen Grundzustand Ψ_m in den Bereich kurz oberhalb der Dissoziationsgrenze von Ψ_n , so ist der Zustand hier bei gleichzeitig geringer Rotationsanregung instabil bezüglich der Dissoziation in die Produkte $A^* + B$. Für hohe Werte von J' besitzt die effektive Potentialkurve eine Barriere, die dazu führt, dass stabile Rotationsniveaus oberhalb der Dissoziationsgrenze existieren, die vom Dissoziationskontinuum durch die Barriere getrennt werden. Die Barriere kann durch einen quantenmechanischen Tunnelprozess überwunden werden [34].

2.4.3 Quantenausbeuten von neutralen Photoprozessen

Die Effizienz von Folgeprozessen der Photoabsorption eines Moleküls kann durch eine Größe, die als Quantenausbeute ϕ bezeichnet wird, angegeben werden. Die primäre Quantenausbeute $\phi(i)$ für einen Photoprozess i , der durch die Absorption von Strahlung durch Moleküle initiiert wird, ist dabei definiert als [41]:

$$\phi(i) = \frac{\text{Anzahl der angeregten Moleküle, die durch den Prozess } i \text{ relaxieren}}{\text{Anzahl der absorbierten Photonen}} \quad (2.43)$$

Im konkreten Fall soll die Photodissoziation eines Moleküls ABC betrachtet werden, das durch verschiedene Dissoziationskanäle zerfallen kann:



Die primäre Quantenausbeute für die Bildung des Produkts A durch die Photodissoziation des Moleküls ABC ist dann durch den folgenden Ausdruck gegeben:

$$\phi(A) = \frac{\text{Anzahl der gebildeten Produkte A}}{\text{Anzahl der absorbierten Photonen}} \quad (2.46)$$

Ebenso können primäre Quantenausbeuten für die Freisetzung der Produkte BC, AB oder C definiert werden. Für den Fall, dass das Produkt A nur durch den Zerfallskanal 2.44 gebildet wird, ist die Quantenausbeute für dessen Bildung identisch mit der Quantenausbeute für den Zerfallskanal 2.44.

Neben einer primären Quantenausbeute für die Photodissoziation eines Moleküls können in gleicher Weise auch Quantenausbeuten für die Fluoreszenz, Stoßdesaktivierung oder anderer Relaxationsprozesse definiert werden [41]. Unter der Voraussetzung, dass ausschließlich die

Ein-Photon-Absorption zur primären Anregung führt, ist die Summe aller primären Quantenausbeuten gleich eins:

$$\phi_{\text{diss}} + \phi_{\text{fluo}} + \phi_{\text{deakt}} + \dots = 1 \quad (2.47)$$

Im Rahmen dieser Arbeit kann Stoßdesaktivierung vernachlässigt werden, da die Experimente unter stoßfreien Bedingung durchgeführt werden. Nimmt man an, dass ausschließlich die Dissoziation in Folge der primären Anregung auftritt, so gilt

$$\phi_{\text{diss}} = \sum_i \phi(i) = 1, \quad (2.48)$$

wobei $\phi(i)$ die primäre Quantenausbeute des jeweiligen Photodissoziationskanals bezeichnet.

2.5 Thermodynamik ionischer Zerfallsprozesse

Aus Photoionenausbeuten von Molekül- bzw. Fragmentionen können Ionisierungsenergien und Auftrittsennergien bestimmt werden für die Prozesse



und



Zur Berechnung thermodynamischer Funktionen aus den Auftrittsennergien bzw. Ionisierungsenergien werden folgende Beziehungen genutzt, die in Referenz [42] ausführlich diskutiert werden:

$$D(A - B) = AE(A^+) - IE(A) \quad (2.51)$$

$$IE(A) = \Delta H_f^{298}(A^+) - \Delta H_f^{298}(A) \quad (2.52)$$

$$AE^T(A^+) = \Delta H_f^T(A^+ + B + e^-) - \Delta H_f^T(AB) - \int_0^T C_p(A^+ + B + e^-) dT + 5/2RT \quad (2.53)$$

Hierbei bezeichnet $D(A - B)$ die Dissoziationsenergie des Moleküls AB bezüglich der A-B Bindung, IE die Ionisierungsenergie, ΔH_f^T die Bildungsenthalpie, C_p die Wärmekapazität. Bei den Berechnungen thermodynamischer Größen wird die stationäre Elektronenkonvention zugrunde gelegt, die davon ausgeht, dass die kinetische Energie des emittierten Elektron bei der Auftrittsschwelle gleich Null ist [42, 43]:

$$\int_0^T C_p(e^-) = 0. \quad (2.54)$$

Kapitel 3

Experimentelle Methode

Der im Rahmen dieser Arbeit genutzte experimentelle Ansatz zur Charakterisierung von Photolyseprozessen atmosphärischer Spurengase hinsichtlich der Freisetzung von Radikalen beruht auf der primären elektronischen Anregung von Molekülen in der Gasphase durch Strahlung im ultravioletten oder sichtbaren Spektralbereich und der anschließenden Detektion der neutralen Photolyseprodukte durch Ein-Photon-Ionisation und Flugzeit-Massenspektrometrie. Der dafür kürzlich entwickelte Aufbau ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt [44, 45]. In einem Vakuumrezipienten werden die interessierenden Spurengase durch die UV/VIS-Strahlung eines Farbstofflasers oder eines Xenonchlorid-Exzimer-Lasers unter stoßfreien Bedingungen in photochemisch reaktive Zustände angeregt, die nachfolgend zur Dissoziation führen. Die neutral gebildeten Fragmente und die nicht umgesetzten Ausgangsmoleküle werden durch die Strahlung einer gepulsten Vakuum-UV-Lichtquelle ionisiert und in einem Flugzeit-Massenspektrometer nachgewiesen. Die Photoionisation erfolgt dabei mit einer kontrollierten Verzögerungszeit von 50 ns bis 150 ns zur Photolyse, so dass die zu untersuchenden Photoprozesse zum Zeitpunkt der Photoionisation abgeschlossen sind. Die Kationensignale werden mit einem digitalen Speicheroszilloskop registriert. Auf diese Weise gelangt man zu Photoionisations-Massenspektren, die sämtliche Photolyseprodukte neben den Ausgangsmolekülen beinhalten. Die Massenspektren ermöglichen es unter anderem, Verzweigungsverhältnisse und primäre Quantenausbeuten für konkurrierende Photolyseprozesse zu bestimmen. Darüber hinaus können Photoionisationseigenschaften von primären Photolyseprodukten ermittelt werden.

3.1 Photolyse

Die Photolyseprozesse der zu untersuchenden Moleküle werden mittels durchstimmbarer, gepulster UV/VIS-Strahlung, die von einem Exzimer-gepumpten Farbstofflaser (Lambda Physik LPX 200, LPD 3000) geliefert wird, initiiert. Mit dem Lasersystem ist der Wellenlängenbereich oberhalb von 330 nm durch die Wahl eines geeigneten Farbstoffs direkt zugänglich. Für kürzere Wellenlängen kommt eine dem Farbstofflaser nachfolgende Frequenzverdopplungseinheit (Lambda Physik), bestehend aus einem nichtlinearen Medium, einem Kompensator und einem Separator, zum Einsatz. Als nichtlineares Medium dient wahlweise ein BBO(I)-Kristall (Beta-Bariumborat) oder ein KDP-Kristall (Kaliumdihydrogenphosphat). Der Separator, bestehend aus einer Anordnung von vier Pelin-Broca-Prismen, trennt die Fundamentale von der frequenzverdoppelten Strahlung ab, so dass keine Photoprozesse durch die fundamentale Strahlung initiiert werden können. Die Pulsenergien variieren mit den verwendeten Farbstoffen und liegen für die Fundamentale typischerweise bei 10 mJ bis 30 mJ bei einer Repetitionsrate von 10 Hz. Mit einer Konversionseffizienz der nichtlinearen Kristalle von $\approx 10\%$ gelangt man zu Energien von bis zu 3 mJ pro Puls für die frequenzverdoppelte Laserstrahlung. Die Photolysestrahlung wird mittels einer plankonvexen und im ultravioletten Spektralbereich transparenten Linse ($f = 150$ mm) aus synthetischen Quarz (Suprasil III) in den Ionisationsbereich des Massenspektrometers abgebildet. Die Linse ist auf einem Präzisionstranslator angebracht, so dass die UV-Strahlung mit der Vakuum-UV-Strahlung innerhalb des Ionisationsbereichs des Flugzeit-Massenspektrometers zur optimalen räumlichen Überlappung gebracht werden kann. Eine zu starke Fokussierung der Photolysestrahlung wird dabei vermieden, um unerwünschte Multiphotonen-Prozesse zu unterdrücken. Die typischen Energiedichten im Bereich des Überlappungsvolumen werden zu ≈ 30 mJ/cm² für die Photolysestrahlung abgeschätzt. Für einige Experimente wird die Strahlung des Xenonchlorid-Exzimer-Lasers ($\lambda = 308$ nm, Pulsenergie: ca. 80 mJ) zur primären Photolyse der Moleküle verwendet.

Für die Aufnahme von Produktausbeuten einzelner Photolyseprodukte (Kationensignalintensität als Funktion der Wellenlänge der Photolysestrahlung) wird die Pulsenergie der UV-Strahlung mit einem thermoelektrischen Detektor (Scientech) gemessen, so dass die Signalintensitäten bezüglich der Pulsenergie der UV-Strahlung normiert werden können.

3.2 Nachweis

Der Nachweis der neutralen Photolyseprodukte und der nicht umgesetzten Ausgangsmoleküle erfolgt mittels Ein-Photon-Ionisation durch Vakuum-UV-Strahlung und nachfolgender Flugzeit-Massenspektrometrie.

3.2.1 Vakuum-UV-Strahlungsquelle

Die Erzeugung von gepulster Vakuum-UV-Strahlung beruht auf der Emission eines laserproduzierten Plasmas. Dazu wird ein intensiver Laserpuls auf eine metallene Festkörperoberfläche fokussiert, wodurch sich für die Dauer des Laserpulses ein sehr heißes, oberflächennahes Plasma bildet. Das lasergenerierte Plasma emittiert Strahlung in einem Spektralbereich, der sich vom UV/VIS- über den Vakuum-UV- bis in den weichen Röntgenbereich erstrecken kann. In Verbindung mit einem Vakuum-UV-Monochromator steht durchstimmbare, monochromatische Vakuum-UV-Strahlung zur Verfügung. Die Zeitstruktur des plasmagenerierenden Lasers überträgt sich dabei im kurzwelligen Spektralbereich, auf die Emission des Plasmas [46], so dass Anregungs-Nachweis-Experimente möglich sind.

Der Aufbau der Strahlungsquelle ist in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt. Die Strahlung eines Exzimer-Lasers (Lambda Physik LPX 150i; XeCl: $\lambda = 308$ nm, Pulslänge: 25 ns, Pulsenergie: ca. 150 mJ) wird mit einer plankonvexen Linse ($f = 100$ mm), die auf einem Präzisionstranslator gehalten wird, in die Mitte eines Vakuumrezipienten fokussiert. Dort befindet sich ein Metall-Draht (Material: Wolfram, $d = 200$ μm), auf dessen Oberfläche das Plasma erzeugt wird. Der Draht wird von einem Synchronmotor, der außerhalb des Vakuumrezipienten angebracht ist, durch den Vakuumrezipienten gezogen. Damit steht während jedes plasmagenerierenden Laserpulses eine frische Oberfläche zur Verfügung und eine verminderte Effizienz der Erzeugung von Vakuum-UV-Strahlung durch Materialabtragung wird vermieden. Im Inneren des Vakuumrezipienten verläuft der Draht durch einen ellipsoidalen Reflektor aus Aluminium. Der Reflektor ist mit vier Öffnungen versehen, die um einen der Brennpunkte angeordnet sind. Dabei dienen zwei zur Führung des Drahtes, während die senkrecht zur Führungsrichtung angeordneten Öffnungen zur Einkopplung der Exzimer-Laserstrahlung genutzt werden. Der Reflektor ist so angeordnet, dass sein zweiter Brennpunkt im Eintrittsspalt eines 1-m-Vakuum-UV-Monochromators (McPherson Nova 225) liegt. Der Monochromator ist mit einem goldbeschichteten Konkavgitter (Jobin-Yvon, 1200 Linien/mm) ausgestattet,

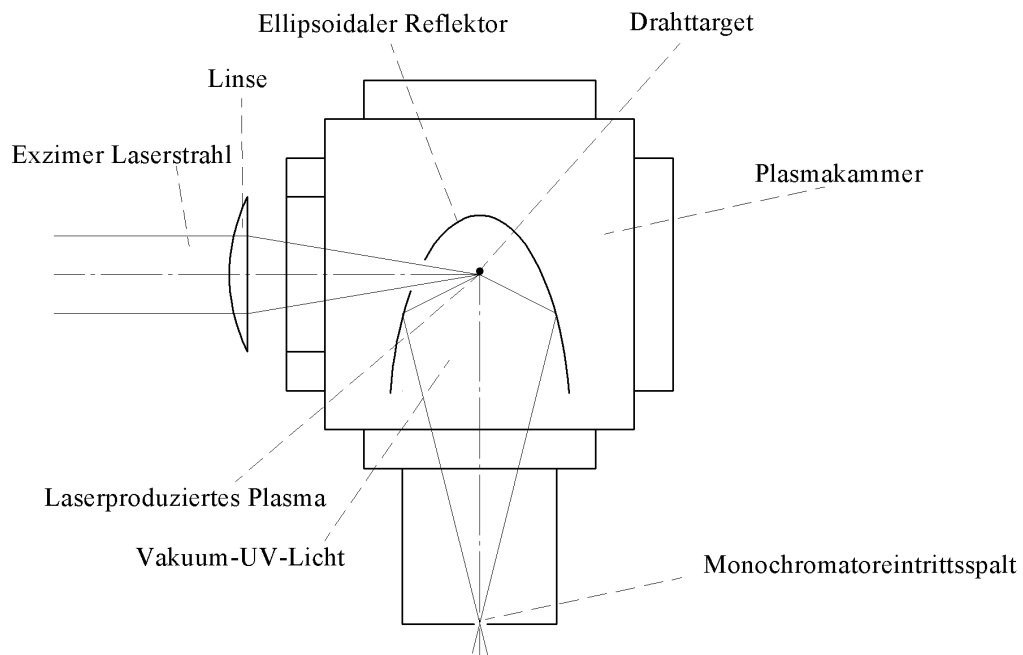


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau der Vakuump-UV-Strahlungsquelle, die auf der Emission eines laserproduzierten Plasma beruht [45]. Siehe Text zur weiteren Erläuterung.

das die vom Plasma emittierte Strahlung dispergiert und auf den Eintrittsspalt des Monochromators abbildet. Der Vakuump-Resipient wird durch eine Turbomolekularpumpe bepumpt (Pfeiffer, TMH 260), wobei der Druck typischerweise $p = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar beträgt.

Die Abbildung 3.3 zeigt die spektrale Intensitätsverteilung der erzeugten Vakuump-UV-Strahlung im Energiebereich $11 \text{ eV} \leq E \leq 26 \text{ eV}$ für das Material Wolfram [45]. Die Intensität wurde am Austrittsspalt des Vakuump-UV-Monochromators gemessen und wird daher neben der Emission des Plasmas auch durch die Reflektionseigenschaften des Gitters im Vakuump-UV-Monochromator beeinflusst. Es zeigt sich eine weitgehend kontinuierliche Emission, der Linien überlagert sind. Für die Aufnahme von Photoionenausbeuten (Kationensignalintensität als Funktion der Photonenenergie der Vakuump-UV-Strahlung) wird der Vakuump-UV-Photonen-Fluss während der Messung mit einem Detektor bestimmt. Für die Detektion wird ein Photomultiplier (EMI 9893/Q100) eingesetzt, der hinter einem mit Natriumsalicylat beschichteten Quarz-Fenster angebracht ist. Natriumsalicylat emittiert Fluoreszenzstrahlung im sichtbaren Spektralbereich, die der Intensität der auftreffenden Vakuump-UV-Strahlung proportional ist. Die Fluoreszenzquantenausbeute liegt für den im Rahmen dieser Arbeit ge-

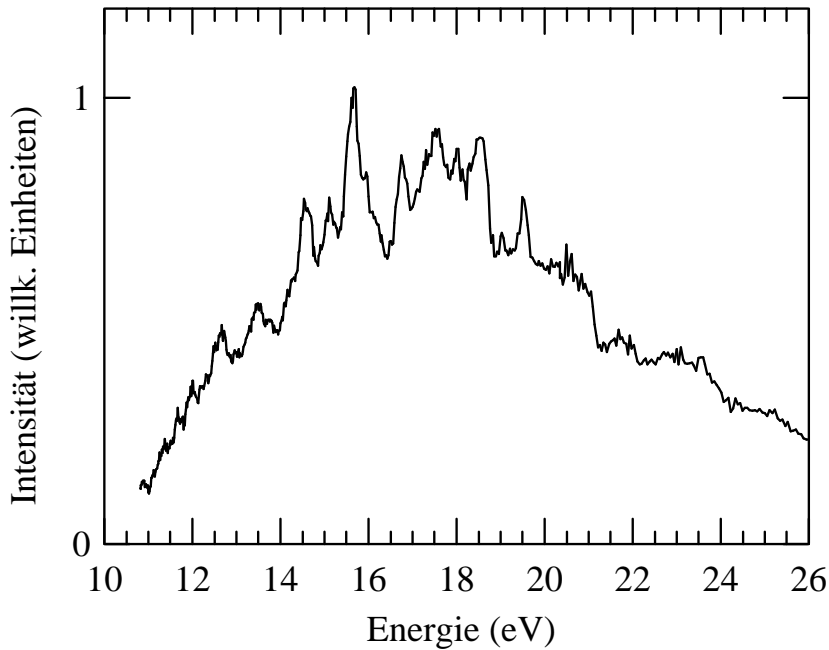


Abbildung 3.3: Spektrale Intensitätsverteilung der Vakuum-UV-Strahlungsquelle bei der Verwendung von Wolfram zur Erzeugung des lasergenerierten Plasmas [45].

nutzten Energiebereich ($10 \text{ eV} \leq E \leq 26 \text{ eV}$) bei ≈ 1 [47]. Die Vakuum-UV-Strahlungsquelle liefert typischerweise 10^8 Photonen/Puls bei einer Bandbreite von 0.2 nm [44]. Da das lasergenerierte Plasma bis in den weichen Röntgenbereich emittieren kann, enthält die Strahlung nach Durchlaufen des Monochromators auch Anteile höherer Gitterordnungen, wobei aufgrund der Reflexionseigenschaften der verwendeten Vakuum-UV-Optiken Strahlung oberhalb von $E = 30 \text{ eV}$ hier keine Rolle spielt. Der Anteil der zweiten Gitterordnung wird für die hier gegebenen experimentellen Bedingungen auf etwa 5% bei $E = 11 \text{ eV}$ abgeschätzt [45].

Photoionenausbeuten wurden üblicherweise bei einer spektralen Bandbreite von 0.8 nm gemessen, während in den Anregungs-Nachweise-Experimenten die spektrale Bandbreite 1.5 nm betrug.

3.2.2 Flugzeit-Massenspektrometer

Die Photoionisation der neutralen Photolyseprodukte führt bei den hier verwendeten Vakuum-UV-Photonenenergien ($E < 20 \text{ eV}$) ausschließlich zu einfach geladenen Kationen. Die Separation der Produkt-Kationen bezüglich ihres Masse-Ladungs-Verhältnisses erfolgt in einem

linearen Flugzeit-Massenspektrometer. Das Spektrometer ist entsprechend der Ortsfokussierungsbedingungen nach Wiley und McLaren [48] aufgebaut und besteht aus zwei Beschleunigungsstrecken und einer feldfreien Driftstrecke (siehe Abbildung 3.4). Die Photoionisation erfolgt im Bereich der ersten Beschleunigungsstrecke (Ionisationsbereich) um den Ort x . Die Ionen werden längs einer Strecke von $s = 5$ mm in einem homogenen elektrischen Feld \vec{E}_s vorbeschleunigt und erfahren auf einer Strecke von $d = 10$ mm eine Nachbeschleunigung im elektrischen Feld \vec{E}_d . Beim Durchlaufen der anschließenden feldfreien Driftstrecke erfolgt die zeitliche Trennung der durch den Vakuum-UV-Puls gebildeten Kationen. Als Ideal haben sich Feldstärken für die Beschleunigung von $E_s = 300$ V/cm und $E_d = 1700$ V/cm erwiesen. Unter diesen experimentellen Bedingungen wird bei der Photoionisation eine Massenauflösung von $m/\Delta m \approx 100$ erreicht.

Für das Verhältnis der Flugzeiten T_1 und T_2 zweier Kationen der Masse m_1 und m_2 gilt [48]:

$$\frac{T_1}{T_2} = \sqrt{\frac{m_1}{m_2}}. \quad (3.1)$$

Der Startzeitpunkt für die Flugzeitmessung der Ionen wird durch den Ionisationslaserpuls (Pulslänge $\Delta t = 25$ ns) festgelegt. Die Detektion der nach Durchlaufen der feldfreien Driftstrecke entsprechend ihrer Massen zeitlich getrennten Ionen erfolgt mit einem Detektor, der nach dem Prinzip eines Sekundärelektronen-Vervielfachers arbeitet. Dieser besteht aus einer Anordnung von zwei Mikrokanalplatten (Galileo, $d = 25.4$ mm). Die auftreffenden Ionen bewirken die Freisetzung von Elektronen in den Mikrokanalplatten, wobei durch sekundäre Elektronen eine Verstärkung von 10^5 bis 10^6 erreicht wird. Trajektorienrechnungen für die hier gegebenen Maße des Flugzeit-Massenspektrometers und den angegebenen Feldstärken

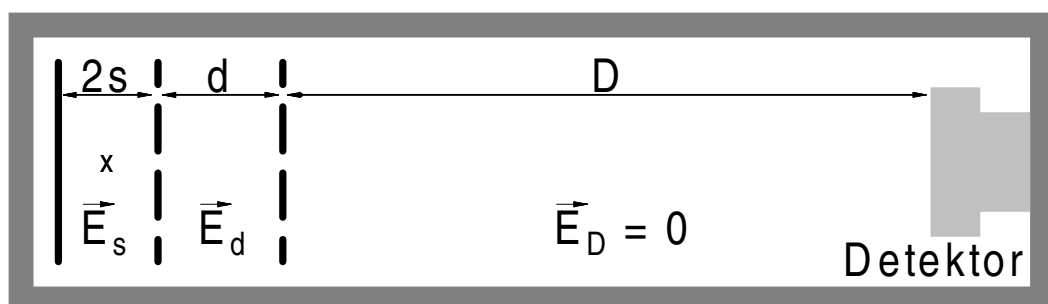


Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau des Flugzeit-Massenspektrometers nach Wiley und McLaren [48] (Erläuterungen siehe Text).

zeigen, dass Ionen erst mit kinetischen Anfangsenergien oberhalb von 5 eV diskriminiert werden. Die Nachweisempfindlichkeit der Mikrokanalplatten für Kationen mit kinetischen Energien von 2 keV liegt nach Herstellerangaben (Galileo) bei 25 % bis 30 % und wird als unabhängig vom Masse-Ladungs-Verhältnis der Kationen angenommen. Die Linearität der Verstärkungseigenschaften des Detektors wurde überprüft, wobei die gemessenen Signalintensitäten der Anzahl der im Ionisationsbereich des Massenspektrometers gebildeten Kationen proportional sind und für Signalintensitäten kleiner 400 meV unabhängig von der Absolutgröße der Signale sind [45]. Typische Signalintensitäten für Photoprodukt-Kationen bei der Durchführung der hier vorgestellten Experimente lagen bei einigen Millielektronenvolt. Unter diesen Bedingungen können aus den Kationensignalintensitäten in den Photoionisations-Massenspektren Rückschlüsse auf die Anzahl der bei der Photolyse gebildeten neutralen Produkte gezogen werden, so dass eine zuverlässige quantitative Charakterisierung der Photoprosesse ermöglicht wird. Das Signal des Detektors wird über einen 50- Ω -Eingangswiderstand in ein digitales Speicheroszilloskop (LeCroy 9350C) eingelesen. Zur weiteren Verarbeitung werden die Daten in einen Laborrechner übertragen.

Das Flugzeit-Massenspektrometer befindet sich in einem Vakuumrezipienten am Austrittsspalt des Vakuum-UV-Monochromators. Der Abstand zwischen der Ionenquelle und dem Austrittsspalt beträgt 50 mm, so dass die divergente Vakuum-UV-Strahlung im Bereich der Ionenquelle einen Strahlquerschnitt von ca. 10 mm² besitzt. Der Vakuumrezipient ist mit mehreren Quarzfenstern zur Einkopplung der Photolyse-Strahlung ausgestattet und wird durch zwei Turbomolekularpumpen (Pfeiffer, TPH 240C) bepumpt, die im Bereich des Detektors und der Ionenquelle angebracht sind. Der Ionisations- und der Detektorbereich werden durch eine Druckstufe voneinander getrennt, so dass der Druck am Detektor mit $p < 8 \cdot 10^{-6}$ mbar um den Faktor 10 geringer ist als in der Ionenquelle. Die Drücke werden mit einer Penning-Druckmessstelle (Balzers IKR 020) kontrolliert.

3.3 Zeitstruktur und Datenerfassung

Die zeitliche Korrelation zwischen der primären Photolyse und der nachfolgenden Photoionisation der neutralen Photoprodukte erfolgt in den Anregungs-Nachweis-Experimenten durch externe Pulsgeneratoren (Wavetek 271, Wavetek 802), die die Pumplaser ansteuern. Die Verzögerungszeit zwischen dem Anregungs- und dem Nachweispuls beträgt typischerweise

100 ns bis 150 ns. Da die interessierenden Photodissoziationsprozesse üblicherweise auf einer Femtosekunden-Zeitskala ablaufen, sind diese bei der Photoionisation weitgehend abgeschlossen und die Photolyseprodukte haben das Wechselwirkungsvolumen noch nicht verlassen. Die Verzögerungszeit wird durch zwei im Streulicht der Pumplaser stehende Photodioden und einem Pulsdifferenz-Zeitmesser kontrolliert.

Für die Charakterisierung der Photolyseprozesse wird ein Serie von Photoionisations-Massenspektren unter verschiedenen Anregungsbedingungen aufgenommen: (I) alleinige Photoionisation, (II) primäre Photolyse und nachfolgende Photoionisation und (III) alleinige Photolyse, um eventuell auftretende Multiphotonen-Ionisationsprozesse berücksichtigen zu können. Die Differenz aus den Spektren (II) und ((I) + (III)) wird im Folgenden als *Photolyse-Massenspektrum* bezeichnet und liefert Informationen zur Bildung neutraler Photolyseprodukte sowie zum photolytischen Abbau der Muttermoleküle. Die Aufnahme der Photoionisations-Massenspektren (I) und (II) erfolgt parallel, indem der Ionisationslaser mit einer Repetitionsrate von 10 Hz und das Photolyse-Lasersystem mit einer Repetitionsrate von 5 Hz betrieben wird. Dadurch gelingt es Fehler, die auf Druckschwankungen im Vakuumrezipienten des Flugzeit-Massenspektrometers oder Schwankungen in der Intensität der Vakuum-UV-Strahlung zurückzuführen sind, weitgehend zu vermeiden. Änderungen der Signalintensitäten in den Photoionisations-Massenspektren (I) und (II), die auch im zugehörigen Photolyse-Massenspektrum sichtbar werden, sind daher ausschließlich auf die Photolyse des Muttermoleküls zurückzuführen. Bei der Aufnahme der Photoionisations-Massenspektren erfolgt eine Mittelung über typischerweise 1000 Laserpulse.

3.4 Probenpräparation

Gegenstand der Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit sind die atmosphärischen Spurengase Chlormonoxid (ClO), ClO-Dimer (Cl₂O₂), Nitrylchlorid (ClNO₂), Brommonoxid (BrO) und Bromnitrat (BrONO₂). Aufgrund ihrer chemischen Reaktivität und geringen thermischen Stabilität sind diese Substanzen nicht kommerziell erhältlich. ClNO₂ und BrONO₂ wurden daher in Vakuum-Apparaturen aus Glas präpariert und bis zur Verwendung in flüssigem Stickstoff ($T = 77$ K) gelagert. Im Falle des ClO und des BrO sowie des ClO-Dimers erfolgte die Synthese *in situ* in einem kühlbaren Strömungssystem, das im Folgenden beschrieben wird.

3.4.1 Strömungssystem

Die Abbildung 3.5 zeigt eine detaillierte Darstellung des Strömungssystems. Es besteht aus einem Glasrohr ($l = 780 \text{ mm}$, $d = 15 \text{ mm}$), dessen innere Oberfläche mit einer dünnen Schicht aus Halocarbonwachs beschichtet ist, um den Verlust von Radikalen durch reaktive Wandstöße weitgehend zu vermeiden. Über zwei Gaszuführungen können dem Strömungssystem Reaktionsedukte zugeführt werden. Zur Erzeugung von atomaren Radikalen in einer Mikrowellentladung ist eine der Gaszuführungen mit einem Mikrowellenresonator ausgestattet, der mit einem Mikrowellengenerator (Kiva Instrument; Frequenz: 2.45 GHz) gekoppelt ist. Das innere Rohr des Strömungssystems ist von einem äußeren Kühlmantel umgeben, der mit einem Kryomaten (Lauda, K 90 W) verbunden ist. Als Kühlmittel wird Methylcyclohexan (Aldrich, 99 %) verwendet, dessen Schmelzpunkt ($T = 147 \text{ K}$) ausreichend gering ist, um das Strömungssystem auf bis zu $T \approx 160 \text{ K}$ abzukühlen. Das Strömungssystem ist mit einem Bypass-System ausgestattet, das von einer leistungsfähigen Drehschieberpumpe (Alcatel; Saugleistung: $30 \text{ m}^3/\text{h}$) bepumpt wird, um einen Teil der Reaktionsprodukte in den Ionisationsbereich des Flugzeit-Massenspektrometers zu überführen. Die Strömungsgeschwindigkeit

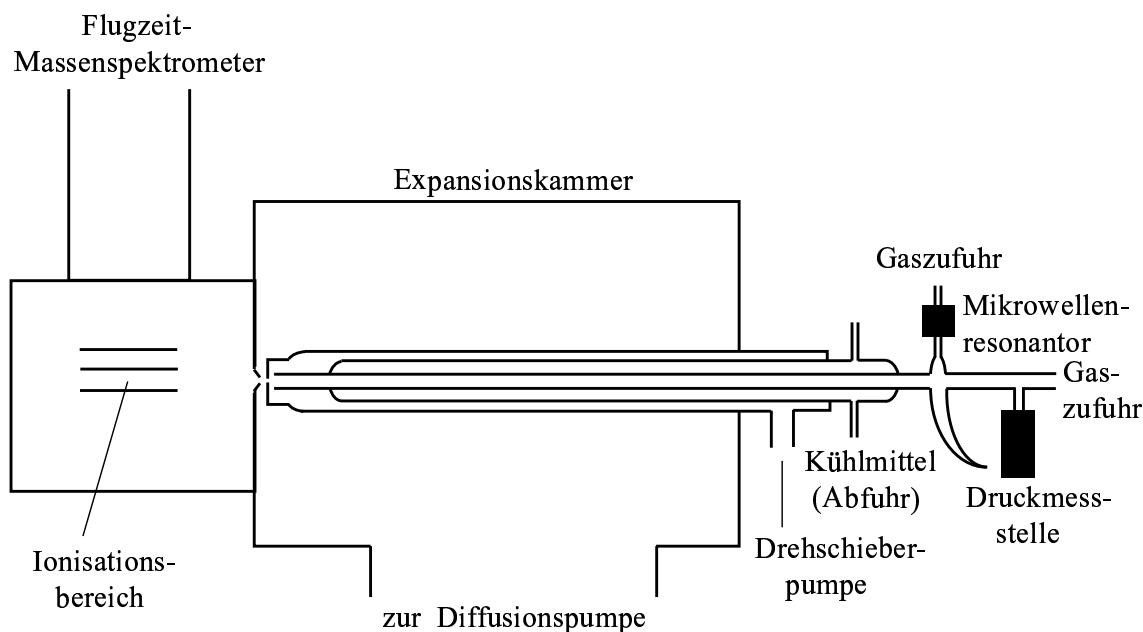


Abbildung 3.5: Aufbau des Strömungssystems zur Synthese des ClO, BrO und des ClO-Dimers (Erläuterungen siehe Text).

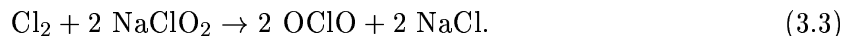
kann über ein Drosselventil reguliert werden und wird für Helium als Trägergas unter den gegebenen Bedingungen zu ≈ 15 m/s abgeschätzt. Daraus ergibt sich eine Verweildauer der Reaktionsprodukte im Strömungssystem von ≈ 50 ms. Der Druck beträgt typischerweise einige Millibar und wird mit einem Absolutdruck-Messgerät mit Membrandruckmessstelle (MKS Baratron 127a) kontrolliert. Das Strömungssystem, das in einer Expansionskammer gehalten ist, wird von einer Teflonblende (Öffnungsdurchmesser: 1 mm) abgeschlossen. Das Volumen der Expansionskammer wird mittels einer Diffusionspumpe (Norton VHS6) mit einer nominellen Pumpgeschwindigkeit von 2450 l/s evakuiert. Die Expansionskammer wird mittels einer Blende (Öffnungsdurchmesser: 1.5 mm) vom Vakuumrezipienten des Flugzeit-Massenspektrometers getrennt. Ein Teil des Reaktions-Gemisches gelangt nach Verlassen des Strömungssystems durch die Blende in den Ionisationsbereich des Flugzeit-Massenspektrometers.

3.4.2 Chlormonoxid

Die Darstellung von Chlormonoxid (ClO) erfolgte durch die Umsetzung von atomarem Chlor mit Chlordioxid (OClO) im Strömungssystem bei Raumtemperatur gemäß der Reaktion [49]:



dessen temperaturunabhängige Reaktionsgeschwindigkeit $k = 5.9 \cdot 10^{-11} \text{cm}^3 \text{Molekül}^{-1} \text{s}^{-1}$ beträgt [50]. Atomares Chlor wurde in einer Mikrowellenentladung in einem Cl_2/He -Gemisch (Zusammensetzung: 95 % He, 5 % Cl_2 ; (He: Messer Griesheim, 99.99 %; Cl_2 : Aldrich, 98 %)) erzeugt. Die Synthese von OClO erfolgte durch die Umsetzung von molekularem Chlor mit Natriumchlorit (Aldrich, 80 %) [51]:



OClO und Cl_2 wurden über Phosphorpentoxid (Merck, reinst) getrocknet, bevor sie dem Strömungssystem zugeführt wurden.

In Abbildung 3.6 sind Photoionisations-Massenspektren des OClO/ Cl_2 -Gemisches bei (a) ausgeschalteter bzw. (b) eingeschalteter Mikrowellenentladung dargestellt. Beide Spektren wurden bei einer Vakuum-UV-Photonenenergie von $E = 13.10$ eV aufgenommen und zeigen ein intensives Cl_2^+ -Signal aufgrund der Photoionisation von molekularem Chlor ($IE(\text{Cl}_2) = 11.48$ eV [52]). Bei ausgeschalteter Mikrowellenentladung (Abbildung 3.6(a)) wird darüber

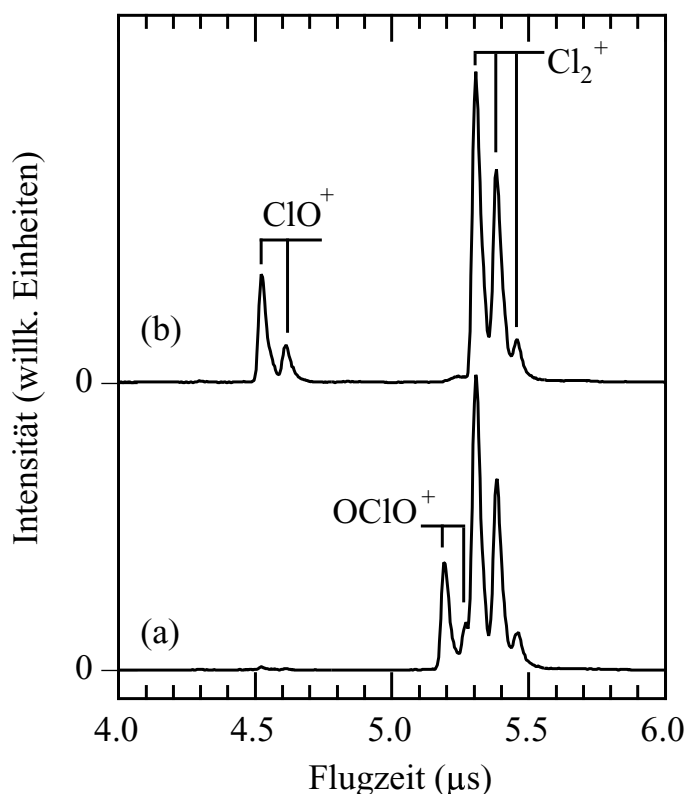


Abbildung 3.6: Photoionisations-Massenspektren des OCIO/Cl_2 -Gemisches aufgenommen bei $E = 13.10$ eV: (a) Mikrowellenentladung aus, (b) Mikrowellenentladung an. Siehe Text für weitere Einzelheiten.

hinaus auch OCIO^+ nachgewiesen, das auf die Photoionisation von OCIO zurückgeht. Die Ionisierungsenergie von OCIO beträgt $IE(\text{OCIO}) = 10.33$ eV [53]. Bei eingeschalteter Mikrowellenentladung zeigt das Photoionisations-Massenspektrum (Abbildung 3.6(b)) ein intensives ClO^+ -Signal, das die Bildung von ClO entsprechend der Reaktion 3.2 im Strömungssystem nachweist, wobei OCIO nahezu vollständig umgesetzt wird. Die Ionisierungsenergie von ClO beträgt $IE(\text{ClO}) = 10.85 \pm 0.05$ eV [54]. Aus dem Photoionisations-Massenspektrum 3.6(b) wird unter Berücksichtigung der absoluten Photoionisationsquerschnitte von Cl_2 [55] und ClO (siehe Abschnitt 4.1.3) die Zusammensetzung des ClO/Cl_2 -Gemisches nach Verlassen des Strömungssystems zu $N(\text{ClO}) : N(\text{Cl}_2) = 1 : 1$ abgeschätzt.

3.4.3 ClO-Dimer

Für die Synthese des ClO-Dimers (Cl_2O_2) wurde die Selbstreaktion von ClO bei tiefen Temperaturen ($T < 220$ K) genutzt [11]:



Aus der Mikrowellen-Spektroskopie ist bekannt, dass diese Reaktion im wesentlichen zur Bildung von ClOOCl führt, während die isomeren Verbindungen ClClO_2 und ClOClO nicht gebildet werden sollen [56].

Das Photoionisations-Massenspektren (a) in Abbildung 4.16 zeigt zunächst die Bildung von ClO-Radikalen durch die Reaktion 3.2 im Strömungssystem bei Raumtemperatur (vgl. Abschnitt 3.4.2). Zur Synthese des ClO-Dimers wurde das Strömungssystem auf $T = 170$ K abgekühlt. Das entsprechende Photoionisations-Massenspektrum 4.16(b) zeigt die Bildung von

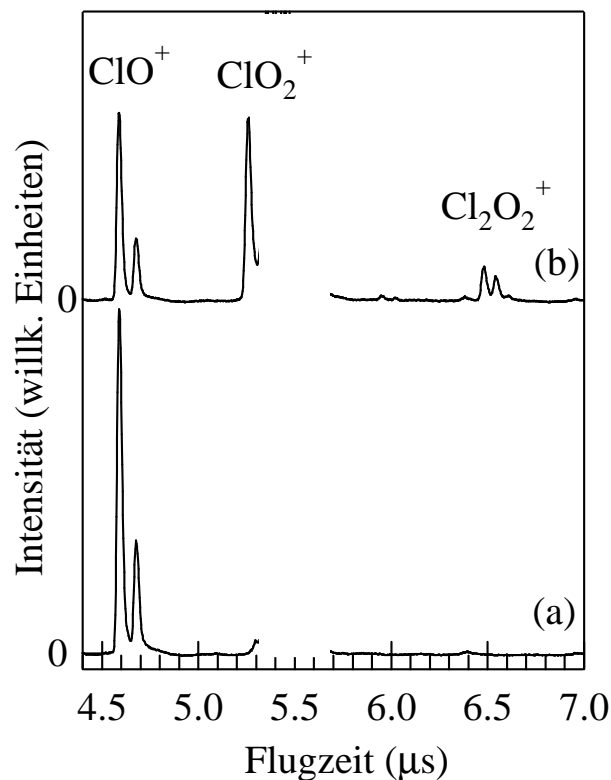
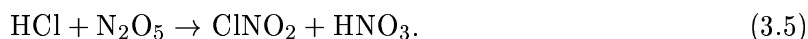


Abbildung 3.7: Photoionisations-Massenspektren zum Nachweis der Bildung des ClO-Dimers durch die Kombination von ClO-Radikalen im gekühlten Strömungssystem. Die Photoionisation wurde bei $E = 13.45$ eV durchgeführt. Experimentelle Bedingungen : (a) $T = 298$ K; (b) $T = 170$ K.

Cl_2O_2 , das als Cl_2O_2^+ nachgewiesen wird. Dessen Ionisierungsenergie beträgt $IE(\text{Cl}_2\text{O}_2) = 11.05 \pm 0.05$ eV [54]. Als Folge der Dimerisierung von ClO-Radikalen beobachtet man eine Abnahme der ClO⁺-Signalintensität. Weitergehende Betrachtungen unter Berücksichtigung der Gleichgewichtskonstanten zeigen, dass die ClO-Radikale bei $T = 170$ K nahezu vollständig im Dimer gebunden sind [57]. Damit handelt es sich bei ClO⁺ primär um ein Fragment aus Cl_2O_2^+ . Darüber hinaus wird ein ClO₂⁺-Signal beobachtet, dessen Ursprung in Abschnitt 4.2.3 eingehender diskutiert wird.

3.4.4 Nitrylchlorid

Für die Synthese von Nitrylchlorid sind in der Literatur verschiedene Präparationsvorschriften bekannt [58, 59]. Im Hinblick auf eine quantitative Bildung der Substanz ohne wesentliche Verunreinigungen hat sich die Synthese durch Umsetzung von Chlorwasserstoff (HCl) mit Distickstoffpentoxid (N_2O_5) zu Nitrylchlorid bei $T = 210$ K als optimal herausgestellt [60]:



Die Darstellung von N_2O_5 erfolgte durch die Umsetzung von Ozon mit Stickstoffdioxid (Messer Griesheim, Reinheit 1.8) [17]. Für die Bildung von Ozon wurde ein Laborozonisorator (Sander) genutzt, der mit Sauerstoff (Messer Griesheim, technisch) betrieben wurde und eine Mischung von etwa 5 % Ozon in Sauerstoff erzeugt. Die Reinigung des Reaktionsproduktes erfolgte mittels Tieftemperaturdestillation und wurde mit Hilfe der Infrarotschwingungsspektroskopie (Bruker IFS 66) überprüft. Ein typisches Spektrum des synthetisierten ClNO₂ ist in Abbildung 3.8 dargestellt. Es zeigt für Nitrylchlorid charakteristische

Tabelle 3.1: Einige Normalschwingungen von Nitrylchlorid, die zum Nachweis von ClNO₂ durch Infrarot-Schwingungsspektren genutzt wurden [61, 62].

Schwingungsmode	Zuordnung	Wellenzahl (cm^{-1})
ν_1	sym. NO ₂ -Streckschwingung	1267.3
ν_2	NO ₂ -Biegeschwingung	792.7
ν_4	antisym. NO ₂ -Streckschwingung	1683.9
ν_6	Deformationsschwingung	651.7

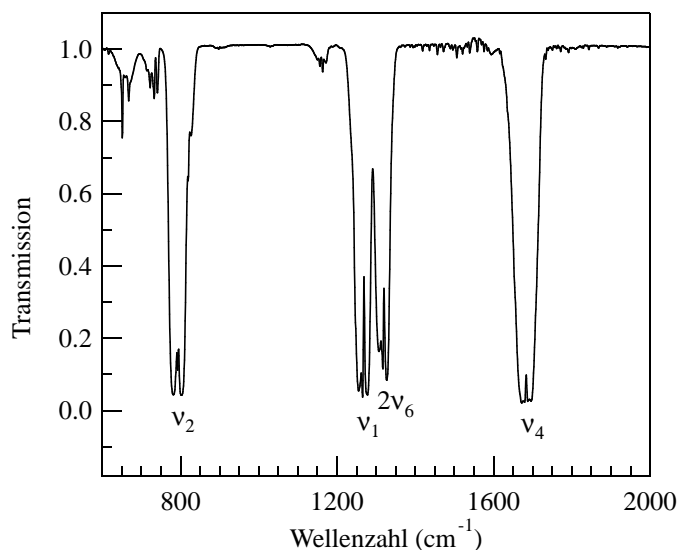


Abbildung 3.8: Infrarot-Schwingungs-Spektrum von ClNO_2 ($p_0 = 20$ mbar, $T = 300$ K, $\Delta\nu = 2$ cm^{-1}). Eine Zuordnung der beobachteten Schwingungsbanden ist in Tabelle 3.1 aufgeführt.

Schwingungsbanden, die aus der Literatur [61,62] bekannt und in Tabelle 3.1 aufgeführt werden. Schwingungsbanden, die auf mögliche Verunreinigungen mit HNO_3 (z. B. Kombinationschwingung: $\nu = 1303.52$ cm^{-1} [63]), NO_2 (Biegeschwingung: $\nu = 750$ cm^{-1} [64]) oder Nitrosylchlorid (ClNO , $\nu = 1800$ cm^{-1} [64]) hindeuten, wurden nicht beobachtet. Photoionisations-Massenspektren zeigten einen geringfügigen Anteil ($\approx 1\%$) von Cl_2 , der nicht abgetrennt werden konnte, da Nitrylchlorid und Chlor ein azeotropes Gemisch bilden [58].

3.4.5 Brommonoxid

Die Synthese von Brommonoxid (BrO) erfolgte durch die Umsetzung von atomarem Sauerstoff mit molekularem Brom in einem Strömungssystem gemäß der Reaktion [65]



Atomarer Sauerstoff wurde in einer Mikrowellenentladung von O_2 (Messer Griesheim, technisch) erzeugt. Br_2 (Merck, p. a.) wurde mit Helium (Messer Griesheim, 99.9%) als Trägergas durch einen Injektorstab dem Strömungssystem zugeführt. Der Injektorstab erlaubte es die Länge des Reaktionsweges zu variieren, wobei für eine optimale Synthese der Reaktionsweg typischerweise einige Zentimeter betrug. In Abbildung 3.9 sind Photoionisations-Massenspektren

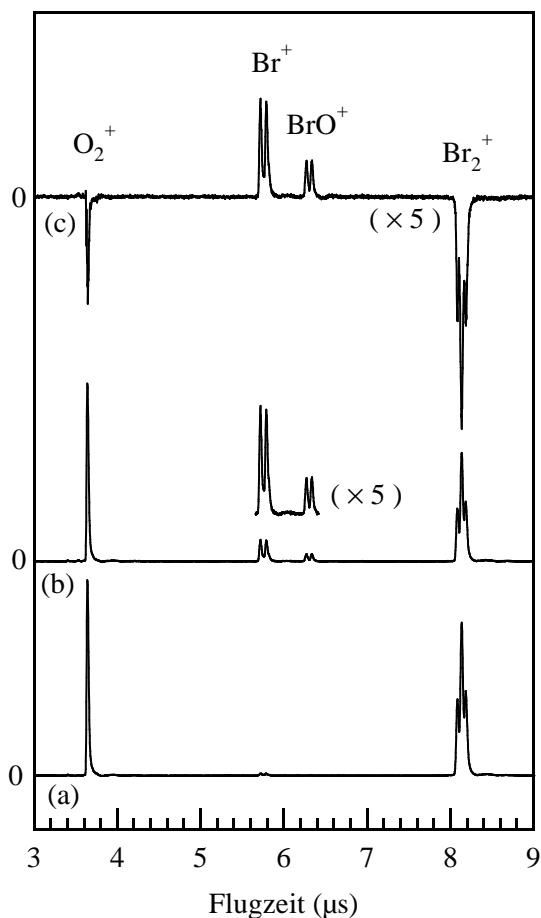


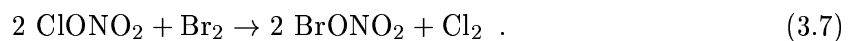
Abbildung 3.9: Photoionisations-Massenspektren ($E = 13.70$ eV) zur Synthese des BrO-Radikals für verschiedene experimentelle Bedingungen. (a) ohne Mikrowellenentladung; (b) mit Mikrowellenentladung; (c) Differenz der Photoionisations-Massenspektren (b) und (a). Einzelheiten siehe Text.

zur Synthese des BrO-Radikals dargestellt, die bei $E = 13.70$ eV aufgenommen wurden. Das Spektrum (a) zeigt zunächst die Kationen Br_2^+ und O_2^+ der Reaktionsprodukte ohne Mikrowellenentladung. Bei eingeschalteter Mikrowellenentladung werden $\text{O}(^3\text{P})$ -Atome erzeugt, die gemäß der Reaktion 3.6 zu BrO reagieren. Das entsprechende Photoionisations-Massenspektrum 3.9(b) zeigt daher zusätzlich Signale von BrO^+ und Br^+ , die auf die Photoionisation von BrO ($IE(\text{BrO}) = 10.46$ eV [66]) und Br ($IE(\text{Br}) = 11.81381$ eV [67]) zurückgehen. Aus der Differenz der beiden Photoionisations-Massenspektren 3.9(b) und 3.9(a), die in Abbildung 3.9(c) dargestellt ist, wird deutlich, dass die Bildung von BrO und atomarem Brom durch die Reaktion 3.6 einhergeht mit dem Abbau von Br_2 und O_2 in der Mikrowell-

entladung. Aus den Kationen-Signalintensitäten im Photoionisations-Massenspektrum 3.9(b) wird unter Berücksichtigung der absoluten Photoionisationsquerschnitte die Zusammensetzung der Probe abgeschätzt (siehe Abschnitt 4.4.3, [68]). Sie beträgt typischerweise $N(\text{BrO}) : N(\text{Br}) : N(\text{Br}_2) : N(\text{O}_2) = 1 : 1 : 3 : 27$.

3.4.6 Bromnitrat

Bromnitrat (BrONO_2) wurde synthetisiert durch die Reaktion von Chlornitrat (ClONO_2) mit molekularem Brom (Merck, p.a.) [69]:



Chlornitrat wurde durch die Umsetzung von Bleinitrat ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) mit Chlormonofluorid (ClF) dargestellt [70]. Die anschließende Reinigung des Reaktionsproduktes erfolgte mittels Tieftemperaturdestillation und wurde durch Infrarot-Schwingungs-Spektren und Photoionisations-Massenspektren kontrolliert. Dabei zeigte sich ein geringer Anteil von Br_2 in den Proben, der zu $\approx 2 \%$ abgeschätzt wurde.

Kapitel 4

Ergebnisse und deren Diskussion

4.1 Photodissoziation von Chlormonoxid

Chlormonoxid-Radikale (ClO) sind in katalytische Reaktionszyklen eingebunden, die zu einem Abbau des stratosphärischen Ozons führen können [4, 11, 71–73]. In diesen Zyklen entstehen ClO-Radikale unter anderem durch die Reaktion von atomarem Chlor mit Ozon [74]. Von besonderem Interesse für die Stratosphäre ist die Absorption des ClO-Radikals im ultravioletten Spektralbereich von 220 nm bis 310 nm (siehe Abbildung 4.1), die auf den elektronischen Übergang $X(^2\Pi) \rightarrow A(^2\Pi)$ zurückgeführt wird [75]. Dabei überlagern sich bei Raumtemperatur ein intensives $X(^2\Pi_{3/2}) \rightarrow A(^2\Pi_{3/2})$ und ein schwaches $X(^2\Pi_{1/2}) \rightarrow A(^2\Pi_{1/2})$ -Bandensystem, die aufgrund der Spin-Bahn-Aufspaltung des Grundzustands $X(^2\Pi_\Omega)$ bezüglich seiner beiden Komponenten $\Omega = 3/2$ und $\Omega = 1/2$ von 318 cm^{-1} im Intensitätsverhältnis von 5:1 auftreten [76]. Der in Abbildung 4.1 dargestellte Photoabsorptionsquerschnitt zeigt eine ausgeprägte Schwingungsprogression, wobei Übergänge bis $v' = 25$ beobachtet werden konnten [77]. Daran schließt sich für $\lambda < 262.77 \text{ nm}$ ein strukturloses Absorptionskontinuum an. Die einzelnen Schwingungsbanden erscheinen diffus und reflektieren damit den prädissoziativen Charakter des A-Zustands [77–79]. Eine Analyse der Linienbreiten zeigt, dass die Lebensdauer der angeregten Zustände mit zunehmender Schwingungsquantenzahl zunächst abnimmt und für $v' = 6$ minimal wird [78, 82, 83]. Daran anschließend wird für $v' \geq 7$ eine Zunahme der Lebensdauer beobachtet. Die Prädissoziation wird durch die Kopplung mehrerer repulsiver Zustände an den $A(^2\Pi)$ -Zustand verursacht. *Ab initio* Rechnungen auf Grundlage der CIPSI-Methode (*Configuration Interaction by Perturbation with multi-*

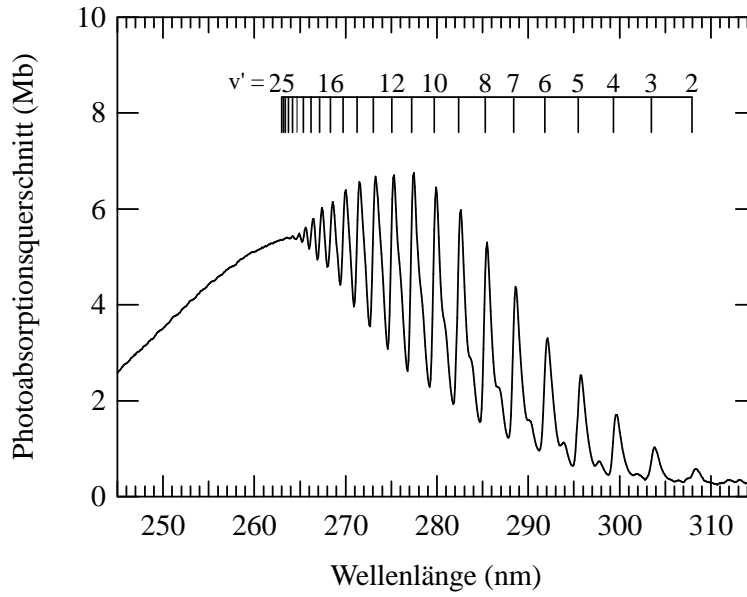
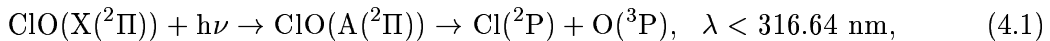
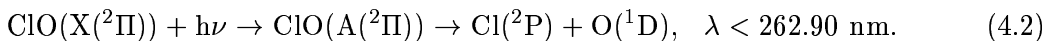


Abbildung 4.1: Photoabsorptionsquerschnitt des ClO-Radikals im Anregungsbereich des $X(^2\Pi) \rightarrow A(^2\Pi)$ -Übergangs bei $T = 298$ K nach Referenz [80]. Der Photoabsorptionsquerschnitt zeigt eine ausgeprägte v' -Schwingungsprogression, deren Zuordnung ebenfalls dargestellt ist.

configurational zeroth-order wave functions Selected by the Iterative process) zeigen, dass im wesentlichen die Zustände $1(^2\Delta)$, $2(^4\Sigma^-)$ und $3(^2\Pi)$ an den $A(^2\Pi_{3/2})$ -Zustand (siehe Abbildung 4.2) koppeln [81]. Für die Prädissoziation des $A(^2\Pi_{1/2})$ -Zustands werden die Zustände $1(^2\Sigma^+)$ und $3(^2\Pi)$ verantwortlich gemacht. Die repulsiven Zustände gehen asymptotisch in die atomaren Produkte $\text{Cl}(^2\text{P})$ und $\text{O}(^3\text{P})$ über, während der A-Zustand für große Kernabstände in die atomaren Produkte $\text{Cl}(^2\text{P})$ und $\text{O}(^1\text{D})$ ausläuft [75]. Daraus ergeben sich für $A(^2\Pi)$ -angeregtes ClO die beiden konkurrierenden Dissoziationskanäle



und



Die angegebenen Grenzwellenlängen sind aus der optischen Spektroskopie des ClO bekannt [77, 79]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Photodissoziation von ClO im Anregungsbereich des $X(^2\Pi) \rightarrow A(^2\Pi)$ Übergangs untersucht, wobei die beiden folgenden Aspekte im Vordergrund standen:

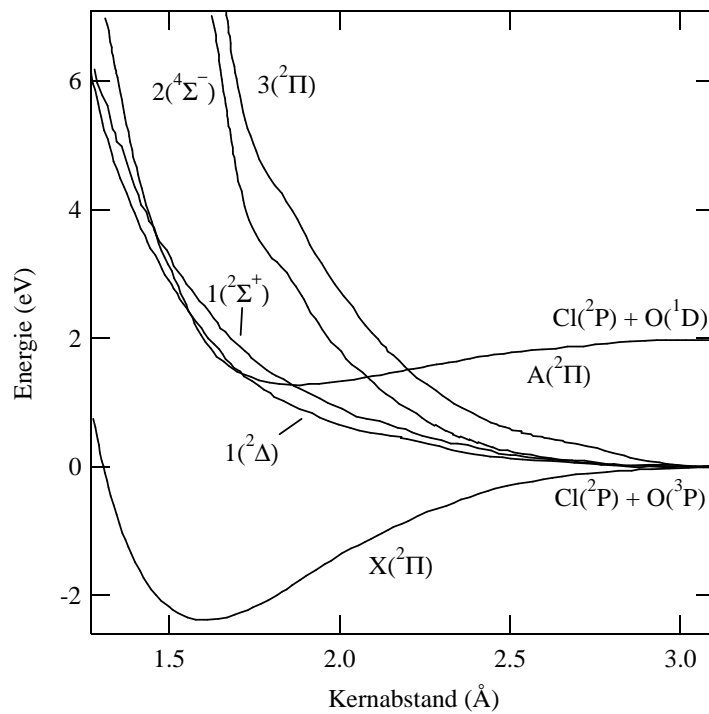


Abbildung 4.2: Potentialkurven für den Grundzustand $X(^2\Pi)$ und den ersten angeregten Zustand $A(^2\Pi)$ von ClO nach *ab initio* Rechnungen ohne Berücksichtigung von Spin-Bahn-Wechselwirkung [81]. Zudem sind die Potentialkurven einiger angeregter repulsiver Zustände dargestellt, die für die Prädissoziation des $A(^2\Pi)$ -Zustands verantwortlich gemacht werden. Weitere Einzelheiten siehe Text.

1. Charakterisierung der Photodissoziation des ClO-Radikals hinsichtlich der Freisetzung von $O(^3P)$ bzw. $O(^1D)$ in den konkurrierenden Dissoziationskanälen 4.1 und 4.2.
2. Bestimmung von absoluten Photoionisationsquerschnitten von $ClO(X(^2\Pi))$, $Cl(^2P)$ und $O(^1D)$. Diese werden unter anderem zur Ermittlung von Quantenausbeuten für konkurrierende Photolyseprozesse der atmosphärischen Spurengase ClO-Dimer (Abschnitt 4.2) und Nitrylchlorid (Abschnitt 4.3) benötigt.

4.1.1 Photoionisation des atomaren Sauerstoffs

Im folgendem Abschnitt wird zunächst die Photoionisation des atomaren Sauerstoffs diskutiert, da im Rahmen dieser Arbeit häufig darauf Bezug genommen wird. Dabei wird ausschließlich die Ein-Photon-Ionisation betrachtet, die bei den hier vorgestellten Experimenten zum Nachweis von Photolyseprodukten eingesetzt wird. Die Ein-Photon-Ionisation

des atomaren Sauerstoffs im Grundzustand ^3P wurde eingehend experimentell charakterisiert [84–86]. Dehmer et al. ermittelten die Photoionenausbeute von O^+ aus $\text{O}(^3\text{P})$, die in Abbildung 4.3 dargestellt ist. Dagegen ist die Ein-Photon-Ionisation des atomaren Sauerstoffs im ersten angeregten Zustand ^1D experimentell nur wenig untersucht worden. Kürzlich wurde in dieser Arbeitsgruppe erstmals die Photoionenausbeute von O^+ aus $\text{O}(^1\text{D})$ im Vakuum-UV-Bereich bestimmt [45,87]. Grundlage für die Durchführung der Experimente war der Aufbau, der auch im Rahmen dieser Arbeit genutzt wird (siehe Abschnitt 3). In den Experimenten wurde Ozon (O_3) bei $\lambda = 270$ nm im Bereich der Hartley-Bande photolysiert, die neutralen, naszenten Photoprodukte photoionisiert und die Produkt-Kationen O^+ und O_2^+ als Funktion der Vakuum-UV-Photonenenergie ($12 \text{ eV} \leq E \leq 18 \text{ eV}$) nachgewiesen.

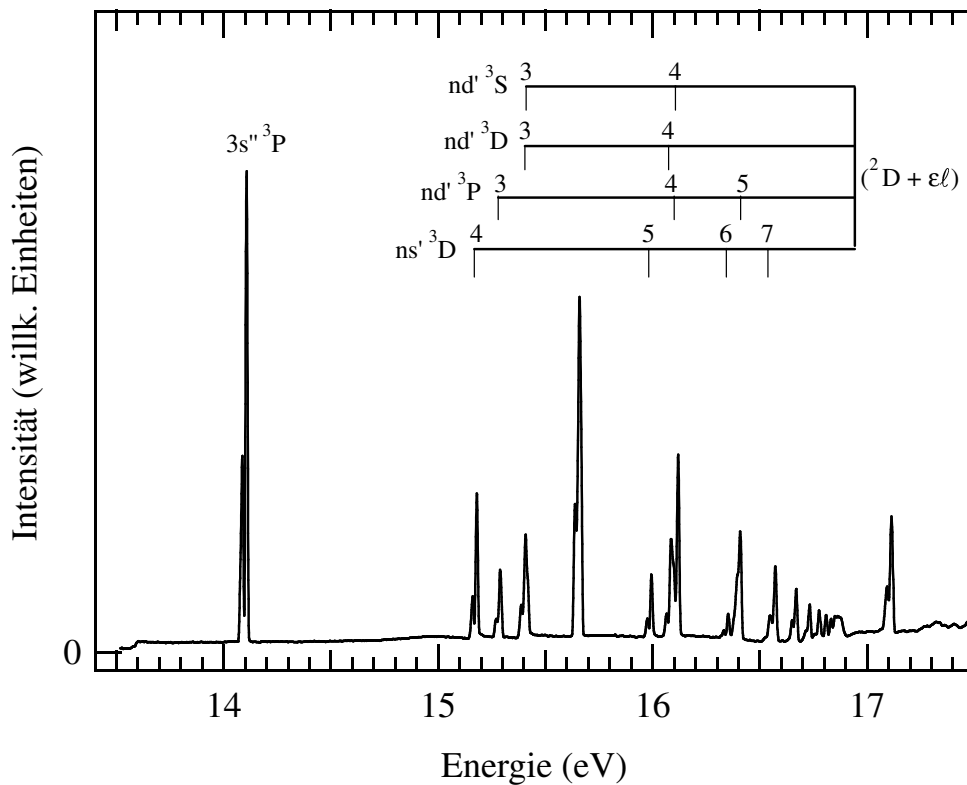


Abbildung 4.3: Photoionenausbeute von O^+ aus $\text{O}(^3\text{P})$ bei einer spektralen Bandbreite von 0.04 nm nach Dehmer et al. [86]. Die beobachteten Autoionisationsresonanzen werden Rydberg-Serien zugeordnet, die gegen die zu $(^2\text{D} + \varepsilon\ell)$ gehörigen Triplett-Kontinuumszustände konvergieren.

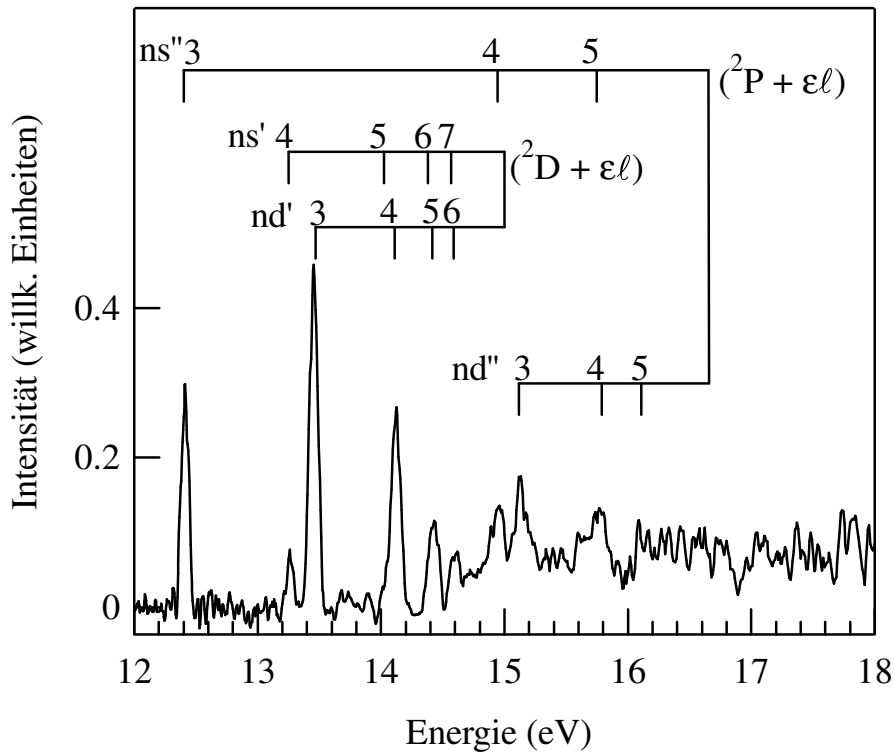


Abbildung 4.4: Photoionenausbeute von O^+ aus $O(^1D)$ aufgenommen bei einer spektralen Bandbreite von 0.6 nm [87]. Die beobachteten Autoionisationsresonanzen werden Rydberg-Serien zugeordnet, die gegen die zu $(^2P + \epsilon\ell)$ bzw. $(^2D + \epsilon\ell)$ gehörigen Singulett-Kontinuumszustände konvergieren.

Da die Photodissoziation von O_3 bei $\lambda = 270$ nm mit einer Quantenausbeute $\phi \geq 0.9$ über den Dissoziationskanal



verläuft [57, 88], konnte die ermittelte Photoionenausbeute von O^+ auf die Photoionisation von $O(^1D)$ zurückgeführt werden. Abbildung 4.4 zeigt die entsprechende Photoionenausbeute für O^+ aus $O(^1D)$.

Atomarer Sauerstoff besitzt die Einelektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^4$, woraus sich im Rahmen der LS-Kopplung (siehe Abschnitt 2.1.1) die Terme $^3P_{2,1,0}$, 1D_2 und 1S_0 ergeben [39, 89]. Die angeregten Zustände 1D_2 und 1S_0 liegen 1.96736 eV bzw. 4.18974 eV über dem Grundzustand 3P_2 [90]. Die Entfernung eines 2p-Elektrons durch Photoionisation führt zur Einelektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^3$ von O^+ . Diese Konfiguration erzeugt den Grundzustand $^4S_{3/2}$ ($E = 13.6180$ eV) und die angeregten Zustände $^2D_{5/2,3/2}$ ($^2D_{5/2}$: $E = 16.9421$ eV; $^2D_{3/2}$:

$E = 16.9446$ eV) und ${}^2P_{3/2,1/2}$ (${}^2P_{3/2}$: $E = 18.6356$ eV; ${}^2P_{1/2}$: $E = 18.6358$ eV) [90]. Hierbei sind die Termwerte der angeregten Zustände bezüglich des Grundzustands 3P_2 des neutralen Sauerstoffs angegeben. Die Multiplett-Aufspaltung der Terme des neutralen und des einfach geladenen Sauerstoffs liegen im Allgemeinen unterhalb der möglichen Energieauflösung dieses Experiments, so dass im Folgenden die Quantenzahl J des Gesamtdrehimpulses nur noch dann angegeben wird, wenn dies notwendig ist, z. B. bei der Betrachtung von Auswahlregeln für die Autoionisation.

Aufgrund der Auswahlregel $\Delta\ell = \pm 1$ für die Einelektronenanregung besitzt bei der Photoionisation des atomaren Sauerstoffs das emittierte Photoelektron den Bahndrehimpuls $\ell = 0$ (s-Elektron) oder $\ell = 2$ (d-Elektron). Die Kopplung der ionischen Rumpfstände 4S , 2D und 2P mit dem freien Photoelektron führt zu zahlreichen ionischen Kontinuumszuständen, die in Tabelle 4.1 zusammengefasst sind. Die direkte Photoionisation eines Atoms erfolgt durch den Übergang aus einem gebundenen Neutralzustand in einen ionischen Kontinuumszustand. Dabei müssen die Auswahlregeln für elektrische Dipolübergänge (siehe Abschnitt 2.2, Tabel-

Tabelle 4.1: Kontinuumszustände des atomaren Sauerstoffs, die sich durch die Kopplung der ionischen Rumpfstände ${}^4S_{3/2}$, ${}^2D_{5/2,3/2}$ bzw. ${}^2P_{3/2,1/2}$ mit einem freien Photoelektron ($\ell = 0$ (s-Elektron) oder $\ell = 2$ (d-Elektron)) ergeben.

Rumpfstanz	$+\varepsilon s$	$+\varepsilon d$
$2s^22p^3({}^4S_{3/2})$	${}^3S_1, {}^5S_2$	${}^3D_{3,2,1}, {}^5D_{4,3,2,1,0}$
$2s^22p^3({}^2D_{5/2,3/2})$	${}^1D_2, {}^3D_{3,2,1}$	${}^1S_0, {}^3S_1$ ${}^1P_1, {}^3P_{2,1,0}$ ${}^1D_2, {}^3D_{3,2,1}$ ${}^1F_3, {}^3F_{4,3,2}$ ${}^1G_4, {}^3G_{5,4,3}$
$2s^22p^3({}^2P_{3/2,1/2})$	${}^1P_1, {}^3P_{2,1,0}$	${}^3P_{2,1,0}, {}^1P_1$ ${}^1D_2, {}^3D_{3,2,1}$ ${}^1F_3, {}^3F_{4,3,2}$

le 2.3) erfüllt werden, die im Rahmen der LS-Kopplung lauten [24]:

$$\Delta L = 0, \pm 1; \Delta S = 0 \text{ und } \Delta J = 0, \pm 1 \text{ (au\ss}er J_m = 0 \rightarrow J_n = 0) \text{ .} \quad (4.4)$$

Für $O(^3P)$ ist die direkte Ein-Photon-Ionisation durch den direkten Übergang in Triplett-Kontinuumszustände möglich. Unterhalb der 2D -Schwelle sind Übergänge in die Kontinua $(^4S + \varepsilon s)^3S_1$ und $(^4S + \varepsilon d)^3D_{3,2,1}$ nach den Auswahlregeln 4.4 erlaubt. Es wird daher der Einsatz der direkten Photoionisation von $O(^3P)$ unmittelbar an der 4S -Schwelle beobachtet (siehe Abbildung 4.3) [84, 86]. Oberhalb der 2D - und der 2P -Schwelle existieren eine Reihe weiterer Triplett-Kontinuumszustände (siehe Tabelle 4.1), die durch direkte Photoionisation von $O(^3P)$ erreicht werden können. Dies wird auch experimentell beobachtet [84].

Für $O(^1D)$ sind hingegen optische Übergänge in die Ionisationskontinua zum ionischen Rumpfzustand 4S nach der Auswahlregel für den Gesamtspin ($\Delta S = 0$) verboten, da dessen Kopplung mit dem freien Photoelektron ausschließlich Triplett- oder Quintett-Kontinuumszustände liefert (siehe Tabelle 4.1). Daher wird für $O(^1D)$ unterhalb der 2D -Schwelle experimentell keine direkte Photoionisation beobachtet (siehe Abbildung 4.4) [87]. Oberhalb der 2D -Schwelle existieren dagegen zahlreiche Singulett-Kontinuumszustände zu den Rumpfzuständen 2D und 2P (siehe Tabelle 4.1). Diese ermöglichen die direkte Photoionisation von $O(^1D)$ im Rahmen der LS-Kopplung.

Die Photoionenausbeuten für O^+ aus $O(^3P)$ und $O(^1D)$ zeigen zahlreiche Resonanzen, die auf die Autoionisation von optisch angeregten Rydberg-Zuständen zurückzuführen sind [86, 87]. Nach allgemeiner Konvention werden die Terme eines Rydberg-Zustands (i) durch den Quantenzustand des O^+ -Rumpfes und (ii) durch den Zustand des Rydberg-Elektrons beschrieben. Dabei werden 2P -Rumpfstände durch ein zweifach gestrichenes Rydberg-Elektron, 2D -Rumpfstände durch ein einfach gestrichenes Rydberg-Elektron und 4S -Rumpfstände durch ein ungestrichenes Rydberg-Elektron gekennzeichnet. Eine Zuordnung der beobachteten Autoionisationsresonanzen zu Rydberg-Serien ist für $O(^3P)$ in Abbildung 4.3 und für $O(^1D)$ in Abbildung 4.4 gegeben.

Das in Abbildung 4.5 dargestellte Singulett-Termschema für den atomaren Sauerstoff verdeutlicht, dass für $O(^1D)$ zahlreiche Singulett-Rydberg-Zustände existieren, die optisch angeregt werden können. So führt z. B. die Anregung von $O(^1D)$ bei $E = 12.41$ eV in einen $3s''$ -Rydberg-Zustand oder bei $E = 13.45$ eV in einen $3d'$ -Rydberg-Zustand. Das $(^4S + \varepsilon \ell)$ -Kontinuum ist für beide Zustände durch Autoionisation zugänglich. Der strahlungslose Übergang angeregter Rydberg-Zustände in energetisch mögliche Ionisationskontinua durch

Autoionisation ist im Rahmen der LS-Kopplung unter Einhaltung folgender Auswahlregeln erlaubt [39]:

$$\Delta L = 0, \Delta S = 0 \text{ und } \Delta J = 0 . \quad (4.5)$$

Die für $O(^1D)$ beobachteten Autoionisationsresonanzen sind auf die Anregung von Singulett-Neutralzuständen zurückzuführen, die nach den Auswahlregeln für elektrisch Dipolübergänge die Terme 1P_1 , 1D_2 und 1F_3 aufweisen dürfen [87]. Unterhalb der 2D -Schwelle sind ausschließlich Triplett- und Quintett-Ionisationskontinua vorhanden, so dass die beobachteten Autoionisationen die Auswahlregel $\Delta S = 0$ verletzen. Damit ist die Autoionisation dieser Zustände im Rahmen der LS-Kopplung verboten. Abweichungen von der LS-Kopplung erlauben jedoch

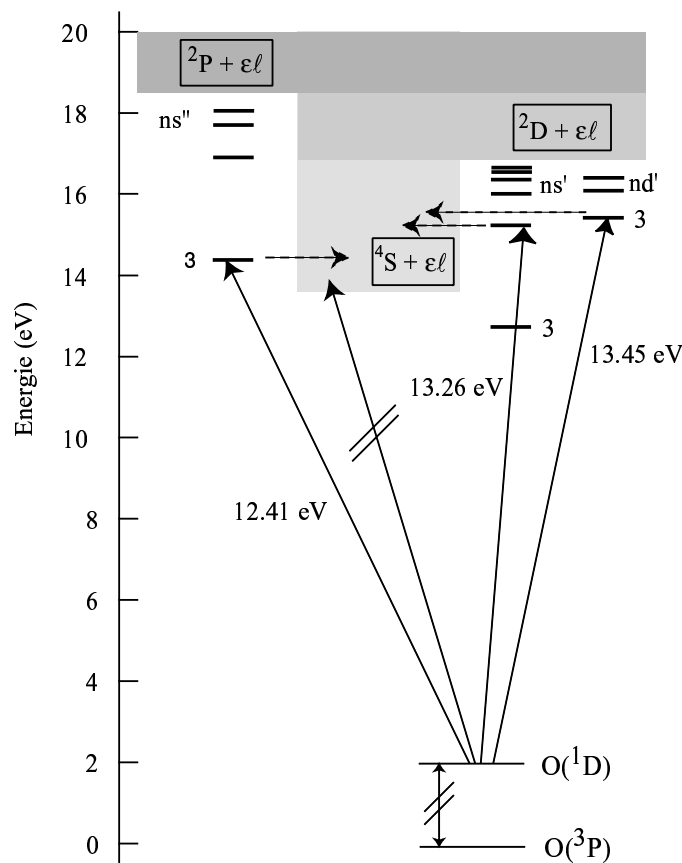


Abbildung 4.5: Vereinfachte Darstellung des Singulett-Systems des atomaren Sauerstoffs. Der elektronische Grundzustand $O(^3P)$ bildet den Nullpunkt der dargestellten Energieskala und ist mit die Abbildung eingetragen. Beispiele optischer Übergänge innerhalb des Singulett-Systems und deren Energien sowie Beispiele von Autoionisationen angeregter Zustände sind durch durchgezogene bzw. gestrichelte Pfeile dargestellt.

die Autoionisation von Rydberg-Zuständen durch Ionisationskontinua, wobei dann nur noch die Auswahlregel für den Gesamtdrehimpuls J erfüllt werden muss [87]. Für die Rydberg-Zustände unterhalb der ^2D -Schwelle sind die J -Werte in Referenz [91] aufgeführt. Dabei ergibt sich, dass zu jedem Rydberg-Zustand Ionisationskontinua gefunden werden können, die die Autoionisation unter Berücksichtigung der Auswahlregel $\Delta J = 0$ ermöglichen. Oberhalb der ^2D -Schwelle existieren zahlreiche Singulett-Kontinua, die die Autoionisation von angeregten Rydberg-Zuständen mit den Termen $^1\text{P}_1$, $^1\text{D}_2$ oder $^1\text{F}_3$ auch im Rahmen der LS-Kopplung erlauben [87].

Für $\text{O}(^3\text{P})$ werden unterhalb der ^2D -Schwelle ebenfalls verbotene Autoionisationen beobachtet [86]. Diese sind auf die Anregung der Rydberg-Zustände $n\ell' \ ^3\text{P}_{2,1,0}$, $n\ell'' \ ^3\text{P}_{2,1,0}$ und $2s^1 2p^5 \ ^3\text{P}_{2,1,0}$ zurückzuführen. Da hier ausschließlich die Triplett-Ionisationskontinua $^3\text{S}_1$ und $^3\text{D}_{3,2,1}$ energetisch zugänglich sind, verletzen die beobachteten Autoionisationen die Auswahlregel $\Delta L = 0$ für strahlungslose Coulomb-Übergänge im Rahmen der LS-Kopplung.

Ein Vergleich der Photoionenausbeuten von O^+ aus $\text{O}(^3\text{P})$ (Abbildung 4.3) und $\text{O}(^1\text{D})$ (Abbildung 4.4) zeigt, dass die Anregung von Autoionisationsresonanzen zum zustandsselektiven bzw. resonant-verstärkten Nachweis von atomarem Sauerstoff genutzt werden kann. Zum Beispiel führt die Anregung von $\text{O}(^1\text{D})$ bei $E = 13.45$ eV zu einem intensiven O^+ -Signal, wohingegen die Photonenenergie nicht ausreicht, um $\text{O}(^3\text{P})$ ($IE = 13.61806$ eV [67]) zu ionisieren.

Im folgenden Abschnitt wird die Autoionisation des atomaren Sauerstoffs zum zustandsselektiven Nachweis von naszent bei der Photolyse von ClO gebildetem $\text{O}(^3\text{P})$ bzw. $\text{O}(^1\text{D})$ genutzt.

4.1.2 Zustandsselektiver Nachweis atomaren Photoprodukte von ClO

Bildung von $\text{Cl}(^2\text{P})$ und $\text{O}(^3\text{P})$. Die Abbildung 4.6 zeigt Photolyse-Massenspektren von ClO unter verschiedenen Anregungsbedingungen. Die Photolyse wurde in den dargestellten Spektren durch Anregung des Übergangs $\text{X}(^2\Pi, v'' = 0) \rightarrow \text{A}(^2\Pi, v' = 13)$ bei $\lambda = 273.2$ nm durchgeführt [92]. Die Photolysewellenlänge ist hinreichend langwellig, so dass aus energetischen Gründen nur der Photodissoziationskanal $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{O}(^3\text{P})$ möglich ist (siehe Prozess 4.1). Die Photoionisation der neutralen Photoprodukte erfolgte bei Vakuum-UV-Photonenenergien von $E = 13.45$ eV (Abbildung 4.6(a)), $E = 14.10$ eV (Abbildung 4.6(b)) und $E = 14.60$ eV (Abbildung 4.6(c)). Alle drei Spektren in Abbildung 4.6 zeigen eine deutli-

che Abnahme des ClO^+ -Signals als Folge einer effizienten Photolyse des neutralen Muttermoleküls, dessen Absorptionsquerschnitt hier $\sigma_{\text{ClO}}^{\text{Abs}} = 6.7 \text{ Mb}$ (siehe Abbildung 4.1) beträgt [80]. Dementsprechend wird eine Zunahme der Cl^+ - und O^+ -Signale beobachtet, die die neutrale Bildung von $\text{Cl}(^2\text{P})$ und $\text{O}(^3\text{P})$ durch den Prozess 4.1 anzeigen. Die Ionisierungsenergien für die atomaren Photolyseprodukte sowie für das ClO -Radikal betragen: $IE(\text{O}) = 13.61806 \text{ eV}$, $IE(\text{Cl}) = 12.96764 \text{ eV}$ [67] und $IE(\text{ClO}) = 10.85 \pm 0.05$ [54].

Die Signalintensität der Produkt-Kationen variiert stark mit der zur Photoionisation verwendeten Vakuum-UV-Photonenenergie. Während das Photolyse-Massenspektrum in Abbildung 4.6(b) bei $E = 14.10 \text{ eV}$ ein intensives O^+ -Signal aufweist, zeigt das Photolyse-Massenspektrum 4.6(c) bei $E=14.60 \text{ eV}$ ein schwaches O^+ -Signal. Dies kann folgendermaßen erklärt werden: Der Multiplett-Übergang $2\text{p}^4(^3\text{P}) \rightarrow 2\text{p}^33\text{s}''(^3\text{P})$ von $\text{O}(^3\text{P})$ wird bei $E = 14.10 \text{ eV}$ angeregt (siehe Abbildung 4.3) und führt durch Autoionisation zu einem intensiven

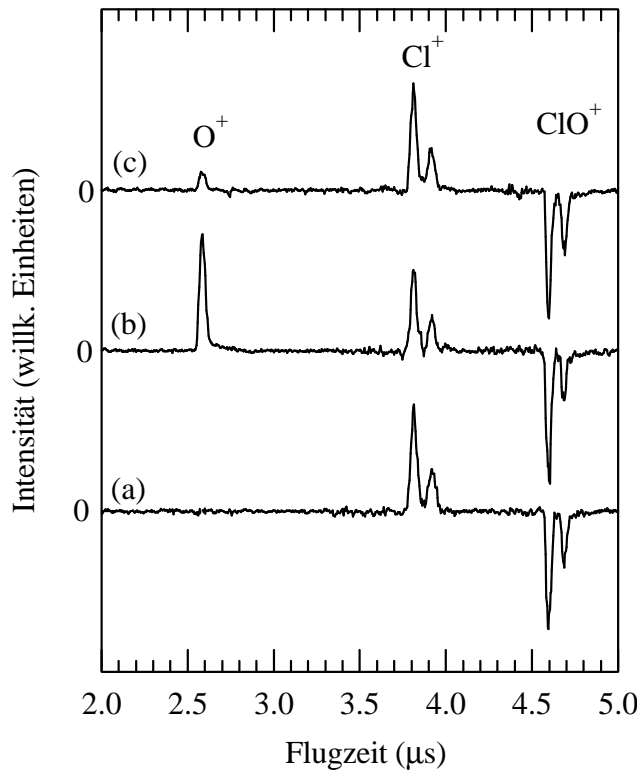


Abbildung 4.6: Photolyse-Massenspektren von ClO nach Anregung des Übergangs $\text{X}(^2\Pi, v'' = 0) \rightarrow \text{A}(^2\Pi, v' = 13)$ bei $\lambda = 273.2 \text{ nm}$ und nachfolgender Photoionisation bei: (a) $E = 13.45 \text{ eV}$; (b) $E = 14.10 \text{ eV}$; (c) $E = 14.60 \text{ eV}$.

O^+ -Signal. Im Gegensatz dazu weist die Photoionenausbeute von O^+ aus $O(^3P)$ bei 14.60 eV keine Autoionisationsresonanzen auf, so dass O^+ hier ausschließlich durch direkte Photoionisation von $O(^3P)$ im $(^4S + \varepsilon\ell)$ -Kontinuum mit einem geringem Photoionisationsquerschnitt von $\sigma_{O(^3P)}^I = 3.2 \pm 0.14$ Mb [84] gebildet wird. Dies führt zu einem schwachen O^+ -Signal und zeigt, dass der Nachweis von $O(^3P)$ durch Anregung von Autoionisationsresonanzen wesentlich effizienter ist als durch die direkte Photoionisation im Bereich von Ionisationskontinua. Die Bildung von $O(^3P)$ durch die Photolyse von ClO im gebundenen Bereich des $A(^2\Pi)$ -Zustands wurde als Funktion der Anregungswellenlänge untersucht. Der Nachweis von $O(^3P)$ erfolgte als O^+ durch Photoionisation bei $E = 14.10$ eV. Die Photoproduktausbeute im Anregungsbereich von $270 \text{ nm} \geq \lambda \geq 274 \text{ nm}$ ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Zum Vergleich ist der Photoabsorptionsquerschnitt von ClO im betrachteten Wellenlängenbereich dargestellt. Der Vergleich zeigt deutlich, dass die photolytische Bildung von $O(^3P)$ auf die primäre Anregung von ClO zurückzuführen ist.

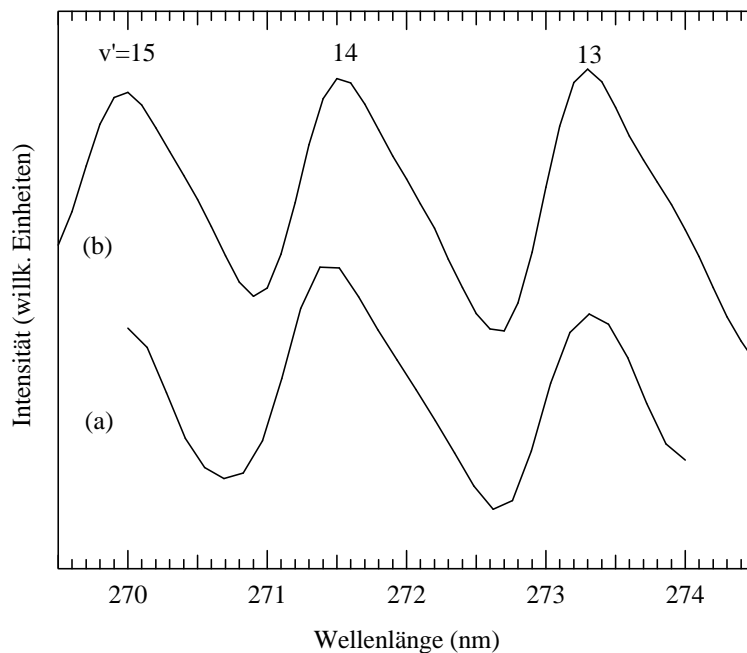


Abbildung 4.7: (a) Photoproduktausbeute von $O(^3P)$ im Wellenlängenbereich $270 \text{ nm} \leq \lambda \leq 274 \text{ nm}$. Der Nachweis von $O(^3P)$ erfolgte als O^+ durch Photoionisation bei $E = 14.10$ eV. (b) Photoabsorptionsquerschnitt von ClO bei $T = 298$ K nach Referenz [80].

Bildung von $\text{Cl}(^2\text{P})$ und $\text{O}(^1\text{D})$. Die Abbildung 4.8 zeigt Photolyse-Massenspektren von ClO nach der primären Anregung in das Dissoziationskontinuum des $\text{A}(^2\Pi)$ -Zustands bei $\lambda = 250$ nm. Die Photolysewellenlänge ist hinreichend kurzwellig, so dass die Dissoziation von $\text{A}(^2\Pi)$ -angeregtem ClO in konkurrierenden Photolysekanälen zur Bildung von $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{O}(^3\text{P})$ oder $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{O}(^1\text{D})$ (siehe Photolysekanäle 4.1 und 4.2) führen kann. Das Photolyse-Massenspektrum 4.8(a) wurde bei $E = 13.45$ eV aufgenommen und zeigt, ebenso wie die Spektren in Abbildung 4.6, sowohl die Bildung der neutralen Photoprodukte Cl und O als auch den photolytischen Abbau von ClO . Diese werden als Cl^+ , O^+ und ClO^+ in den Photolyse-Massenspektren nachgewiesen. Die für die Photoionisation verwendete Vakuum-UV-Photonenenergie liegt unterhalb der Ionisierungsenergie für $\text{O}(^3\text{P})$ ($IE = 13.61806$ eV [67]). $\text{O}(^1\text{D})$ lässt sich jedoch durch Anregung des $2\text{p}^3(^2\text{D})3\text{d}'$ -Zustands bei $E = 13.45$ eV, der durch effiziente Autoionisation zu dem beobachteten intensiven O^+ -Signal führt, selektiv nachweisen [87]. Dagegen zeigt das Photolyse-Massenspektrum 4.8(b) bei $E = 13.75$ eV kein O^+ -Signal. Diese Vakuum-UV-Photonenenergie ist geeignet, um se-

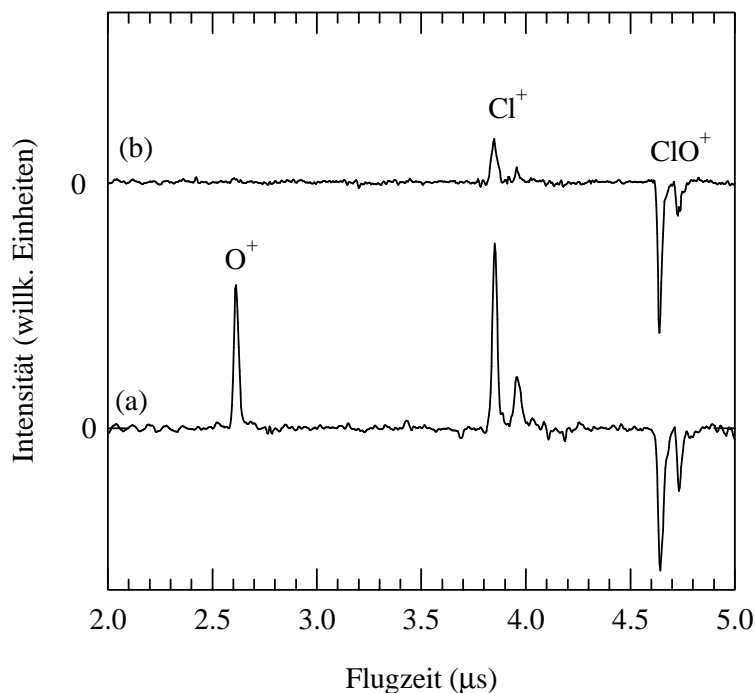


Abbildung 4.8: Photolyse-Massenspektren von ClO nach Anregung des $\text{A}(^2\Pi)$ -Zustands im Bereich des Dissoziationskontinuum bei $\lambda = 250$ nm. Die Photoionisation der neutralen Photoprodukte und der nicht umgesetzten Muttermoleküle erfolgte bei (a) $E = 13.45$ eV; (b) $E = 13.75$ eV.

lektiv $O(^3P)$ nachzuweisen, da bei $E = 13.75$ eV die direkte Photoionisation von $O(^1D)$ verboten ist, während die direkte Photoionisation von $O(^3P)$ im Bereich des ($^4S + \varepsilon\ell$)-Kontinuums erlaubt ist (siehe Abschnitt 4.1.1). Dies zeigt, dass die Photodissoziation von ClO bei $\lambda = 250$ nm im wesentlichen die Photoprodukte $Cl(^2P)$ und $O(^1D)$ freisetzt. Der konkurrierenden Produktkanal $Cl(^2P) + O(^3P)$ wird dagegen nicht beobachtet. Die Nachweisgrenze für die Bildung von $O(^3P)$ unter den hier geltenden experimentellen Bedingungen kann unter Berücksichtigung der absoluten Photoionisationsquerschnitte für $ClO(^2\Pi)$ und $O(^3P)$ aus den Massenspektren in Abbildung 4.8 abgeschätzt werden kann. Dabei ergibt sich mit $\sigma(O) \approx 3.2 \pm 0.14$ Mb [84] und $\sigma(ClO) = 25 \pm 2$ Mb (siehe Abschnitt 4.1.3) bei $E = 13.75$ eV eine obere Nachweisgrenze von $\phi(O(^3P)) < 0.15 \pm 0.04$. Dies steht im Einklang mit Resultaten einer früheren Studie von Davis und Lee [22], in der mit Hilfe der Photofragment-Translationsenergie-Spektroskopie die Photodissoziation von $ClO(X(^2\Pi))$ bei $\lambda = 248$ nm untersucht wurde. Dabei wurde für den Photodissoziationskanal $Cl(^2P_{3/2}) + O(^1D_2)$ eine Quantenausbeute von $\phi = 0.97 \pm 0.01$ ermittelt, während der konkurrierende Produktkanal $Cl(^2P) + O(^3P)$ mit einer Quantenausbeute von $\phi = 0.03 \pm 0.01$ nachgewiesen wurde. Eine kürzlich veröffentlichte Untersuchung zur Photodissoziation von ClO bei $\lambda = 235$ nm zeigt ebenfalls, dass die Freisetzung von $O(^3P)$ nach Anregung im Bereich des $A(^2\Pi)$ -Kontinuums eine untergeordnete Rolle spielt [93]. Der experimentelle Ansatz beruhte auf der primären Anregung der Radikale in einem Molekularstrahl und dem Nachweis der Photoprodukte durch resonant-verstärkte Multiphotonen-Ionisation in Verbindung mit Flugzeit-Massenspektrometrie. Die Experimente zeigten, dass der dominierende Photodissoziationskanal $Cl(^2P_{3/2}) + O(^1D_2)$ mit einer Quantenausbeute von $\phi = 0.96 \pm 0.02$ auftritt. Daneben wird der Photolysekanal $Cl(^2P_{1/2}) + O(^1D_2)$ mit einer Quantenausbeute von $\phi = 0.02 \pm 0.01$ beobachtet. Die Freisetzung von atomarem Sauerstoff im Grundzustand 3P wird nur mit einer geringen Quantenausbeute von $\phi = 0.02 \pm 0.01$ beobachtet. Daraus resultiert ein Verzweungsverhältnis von $O(^1D) : O(^3P) = (0.98 \pm 0.03) : (0.02 \pm 0.01)$ bei 235 nm. In Übereinstimmung damit erwarten Toniolo et al. auf der Grundlage von *ab initio* Methoden den $O(^3P)$ Produktkanal nach Anregung im Bereich der kontinuierlichen Absorption mit 2 % [81]. Für die Freisetzung von $O(^3P)$ werden die Zustände $3^2\Pi$ und $1^2\Delta$ verantwortlich gemacht.

Die Bildung von $O(^1D)$ nach Anregung von $ClO(^2\Pi)$ wurde im Bereich der Dissoziationschwelle des $A(^2\Pi)$ -Zustands als Funktion der Anregungswellenlänge untersucht. Der selek-

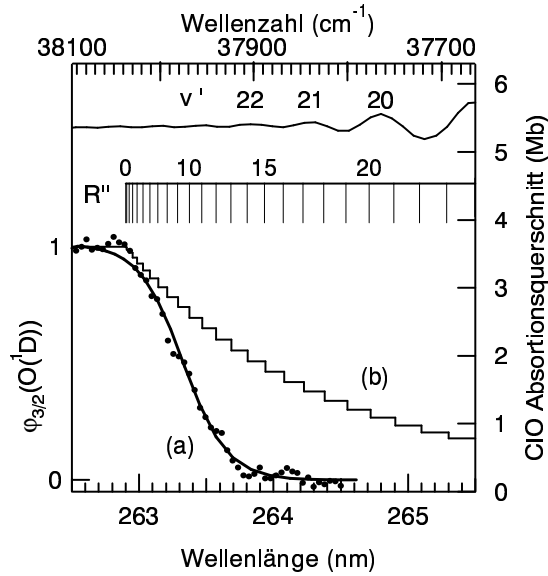


Abbildung 4.9: Bildung von $O(^1D)$ im Bereich der Dissoziationsschwelle des $A(^2\Pi_{3/2})$ -Zustands von ClO. (a) Punkte: experimentelle Ergebnisse; durchgezogene Linie: Ausgleichskurve zur Verdeutlichung des Einsatzes der $O(^1D)$ -Bildung. (b) berechnete Photoproduktausbeute bei einer thermischen Besetzung ($T = 298\text{ K}$) der Rotationsniveaus im Grundzustand (Einzelheiten siehe Text). Oben: Photoabsorptionsquerschnitt von ClO und Zuordnung einiger Schwingungsübergänge $v'' = 0 \rightarrow v'$ im Bereich der Dissoziationsschwelle des $A(^2\Pi_{3/2})$ -Zustands [80].

tive Nachweis von $O(^1D)$ erfolgte als O^+ durch Photoionisation bei $E = 12.41\text{ eV}$. Die Abbildung 4.9 zeigt die Photoproduktausbeute für $O(^1D)$ im Wellenlängenbereich $262.5\text{ nm} \leq \lambda \leq 264.5\text{ nm}$. Die Produktausbeute ist auf den Photonenfluss der Vakuum-UV-Lichtquelle und die Pulsenergien des Photolyse-Lasers normiert. Die experimentellen Resultate sind durch Punkte gekennzeichnet, wobei die eingezeichnete sigmoidale Kurve den Einsatz der $O(^1D)$ -Bildung verdeutlichen soll. Ebenso aufgeführt ist der Photoabsorptionsquerschnitt von ClO [80]. Die Schwingungszustandsdichte im Bereich der Dissoziationsschwelle des $A(^2\Pi_{3/2})$ -Zustands ist sehr hoch. Die Abstände zwischen den einzelnen Zuständen betragen nur wenige zehn Wellenzahlen: Die Bandenursprünge für die diskreten Schwingungszustände ($v' = 22, 23, 24$ und 25) liegen bei $\tilde{\nu} = 37917.13\text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu} = 37963.37\text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu} = 37997.36\text{ cm}^{-1}$ bzw. $\tilde{\nu} = 38021.06\text{ cm}^{-1}$, wobei $v' = 25$ der höchste Schwingungsübergang ist, der in der optischen Spektroskopie beobachtet wird [77]. Fünf weitere Schwingungsübergänge werden zwischen $v' = 25$ und der Dissoziationsschwelle des $A(^2\Pi)$ -Zustands erwartet. Die Bildung von

$O(^1D)$ wird auf die direkte Dissoziation von ClO nach Anregung in das $A(^2\Pi)$ -Kontinuum, das die atomaren Produkte $Cl(^2P)$ und $O(^1D)$ liefert, zurückgeführt [75]. Dagegen laufen die für die Prädissoziation verantwortlichen Zustände asymptotisch in die Produkte $Cl(^2P)$ und $O(^3P)$ aus [81], so dass die Prädissoziation nicht zur Bildung von $O(^1D)$ beiträgt. Die in Abbildung 4.9 dargestellte Produktausbeute zeigt den Einsatz der $O(^1D)$ -Bildung bei $\lambda = 263.71 \pm 0.01$ nm ($\tilde{\nu} = 37920 \pm 2$ cm $^{-1}$). Die Konvergenzgrenze des $X(^2\Pi_\Omega) \rightarrow A(^2\Pi_\Omega)$ -Systems für die $\Omega = 3/2$ -Komponente beträgt 262.90 ± 0.05 nm ($\tilde{\nu} = 38026 \pm 7$ cm $^{-1}$) [79], wohingegen die Konvergenzgrenze für die $\Omega = 1/2$ -Komponente bei $\lambda = 265.2$ nm ($\tilde{\nu} = 37708$ cm $^{-1}$) zu erwarten ist. Dies ergibt sich aus der Tatsache, dass die Aufspaltung des $A(^2\Pi_\Omega)$ -Zustands bezüglich seiner beiden Spin-Bahn-Komponenten $\Omega = 3/2$ und $\Omega = 1/2$ mit zunehmender Schwingungsquantenzahl abnimmt und im Bereich der Dissoziationsschwelle verschwindet. Damit ergibt sich eine Differenz von 318 cm $^{-1}$ bezüglich der beiden Konvergenzgrenzen entsprechend der Spin-Bahn-Aufspaltung des Grundzustands $X(^2\Pi_\Omega)$. Der in Abbildung 4.4 dargestellte Einsatz der Bildung von $O(^1D)$ ist daher auf die Anregung innerhalb des $X(^2\Pi_{3/2}) \rightarrow A(^2\Pi_{3/2})$ -Absorptionssystems zurückzuführen.

In einer früheren Studie von Schmidt et al. wurde der Einsatz der $O(^1D)$ -Bildung bei $\lambda = 263.4 \pm 0.2$ nm ($\tilde{\nu} = 37965 \pm 29$) beobachtet [94]. Der Nachweis von $O(^1D)$ erfolgte durch Multiphotonen-Ionisation und Flugzeit-Massenspektrometrie. Der von Schmidt et al. beobachtete Einsatz der $O(^1D)$ -Bildung entspricht der Wellenzahl $\tilde{\nu}_{1/2}$, bei der die im Rahmen dieser Arbeit gemessene $O(^1D)$ -Ausbeute die Hälfte ihres Maximums erreicht. Aufgrund eines wesentlich besseren Signal-Rausch-Verhältnisses kann der Einsatz der $O(^1D)$ -Bildung in Abbildung 4.9 im Vergleich zu der Studie von Schmidt et al. schon bei längeren Wellenlängen beobachtet werden.

Für die Bildung von $O(^1D)$ aus $A(^2\Pi_{3/2})$ angeregtem ClO wird unterhalb der beobachteten Schwelle eine primäre Quantenausbeute von Null erwartet, entsprechend einer konstanten O^+ -Ausbeute für $\lambda < 263.71 \pm 0.01$ nm. Die Quantenausbeute steigt auf einen konstanten Wert von nahezu eins oberhalb der Schwelle an. Die Annahme, dass die primäre Quantenausbeute oberhalb der Schwelle nahezu eins ist, ist begründet durch Resultate früherer Arbeiten [22,93], die in Abschnitt 4.1.2 diskutiert werden und in denen der konkurrierende Photolysekanal $Cl(^2P) + O(^3P)$ nur mit schwacher Intensität gefunden wurde. Dies rechtfertigt die absolute Skala für die primäre Quantenausbeute $\phi_{3/2}(O(^1D))$ aus $A(^2\Pi)$ -angeregtem ClO in Abbildung 4.9. Unterhalb der $A(^2\Pi_{3/2})$ -Schwelle der $O(^1D)$ -Ausbeute wird eine primäre Quanten-

ausbeute von 0.2 erwartet, die auf die Anregung der $\Omega = 1/2$ -Komponente zurückzuführen ist.

Der experimentell beobachtete Einsatz der $O(^1D)$ -Bildung wird bereits 106 cm^{-1} unterhalb der aus der optischen Spektroskopie ermittelten Konvergenzgrenze des $X(^2\Pi) \rightarrow A(^2\Pi)$ -Bandensystems beobachtet. Dies wird auf die Anregung von ClO-Radikalen aus angeregten Rotationszuständen des elektronischen Grundzustands $X(^2\Pi_{3/2})$ in das Dissoziationskontinuum des $A(^2\Pi_{3/2})$ -Zustands zurückgeführt. Es ergibt sich für $T = 298\text{ K}$ eine thermische Besetzungsverteilung, bei der Rotationsniveaus bis $R'' \leq 55$ populiert sind und deren Maximum bei $R''_{\text{max}} = 12$ liegt. Damit können z. B. bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 263.27$ ($\tilde{\nu} = 37984\text{ cm}^{-1}$) ClO-Radikale mit $R'' > 10$ ins Dissoziationskontinuum angeregt werden, obwohl die Anregungsenergie 42 cm^{-1} unterhalb der Dissoziationsschwelle des $A(^2\Pi)$ -Zustands liegt. Die Abbildung 4.9 zeigt neben der gemessenen $O(^1D)$ -Produktausbeute auch eine berechnete Kurve (Abbildung 4.9(b)), die auf den folgenden Annahmen basiert: Die ClO-Radikale werden bei Raumtemperatur ($T = 298\text{ K}$) im Strömungssystem (siehe Abschnitt 3.4.2) im elektronischen Grundzustand gebildet. Die Rotationsniveaus im elektronischen Grundzustand sind thermisch besetzt und die Dissoziationsschwelle des $A(^2\Pi)$ -Zustands ist daher herabgesetzt um den Betrag der Rotationsenergie, den die ClO-Radikale im Grundzustand bezüglich ($v'' = 0, R'' = 0$) aufweisen. Die sich daraus ergebenden Dissoziationsschwellen sind für thermisch angeregtes ClO in Abbildung 4.9 angegeben. Die Rechnungen wurden mit dem Programm BCONT [95] durchgeführt, wobei die Potentialkurven für den Grundzustand und den angeregten Zustand der Referenz [79] und die Übergangsmomente der Referenz [96] entnommen wurden. Ein Vergleich der experimentellen $O(^1D)$ -Ausbeute mit dem berechneten Schwellenverhalten zeigt eine starke Abweichung beider Kurven voneinander. Insbesondere wird für rotatorisch hochangeregte ClO-Radikale ($R'' > 13$; siehe Abbildung 4.9) die erwartete direkte Dissoziation in die Produkte $O(^1D) + Cl(^2P)$ nicht beobachtet. Es ist bekannt, dass die Potentialkurven zweiatomiger Moleküle bei hoher Rotationsanregung des Moleküls eine Rotationsbarriere aufweisen können (siehe Abbildung 2.7), dessen Höhe mit der Rotationsquantenzahl R zunimmt [34]. Aufgrund einer solchen Barriere kann die direkte Dissoziation von angeregten ClO-Radikalen unmittelbar oberhalb der Dissoziationsschwelle des $A(^2\Pi)$ -Zustands in die Produkte $Cl(^2P) + O(^1D)$ verhindert werden, so dass in diesem Fall hauptsächlich die Prädissoziation der angeregten ClO-Radikale auftreten sollte, die zur Bildung von $O(^3P)$ führt.

Das Photodissoziationsverhalten im Bereich der Dissoziationsschwellen angeregter Zustände wurde bereits für mehrere zweiatomige Moleküle, wie z. B. O_2 , H_2 oder I_2 untersucht [97–101]. Dabei zeigt sich ebenfalls ein Einfluss der Rotationsanregung im elektronischen Grundzustand auf das Schwellenverhalten. Untersuchungen zur Photodissoziation von O_2 im Bereich des Schumann-Runge-Bandensystems ($X(^3\Sigma_g^-) - B(^3\Sigma_u^-)$) zeigen im Bereich der Schwelle für die Bildung von $O(^1D)$ ein stufenartiges Verhalten [101]. Während die Dissoziation von O_2 im Schumann-Runge-Kontinuum zur Bildung von $O(^3P) + O(^1D)$ führt, resultiert die Prädissoziation im Bereich der Schumann-Runge-Banden in der Bildung von $O(^3P) + O(^3P)$. Aus den Experimenten, die bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, wurde eine Konvergenzgrenze für ($v'' = 0, R'' = 0$) von 57136.4 cm^{-1} abgeleitet. Der Einsatz der $O(^1D)$ -Bildung wurde bereits 526 cm^{-1} unterhalb der Dissoziationsschwelle für ($v'' = 0, R'' = 0$) beobachtet. Studien zur Photodissoziation von H_2 der angeregten Zustände $B(^1\Sigma_u^+)$, $B'(^1\Sigma_u^+)$ und $C(^1\Pi_u)$, zeigen ebenfalls für den Einsatz der Dissoziation in die Fragmente $H(1s) + H(n=2)$ mehrere Dissoziationsschwellen [98]. Dabei werden vier Dissoziationsgrenzen beobachtet, die mit den im Grundzustand besetzten Rotationsniveaus ($R'' = 0, 1, 2, 3$ bei $T = 298 \text{ K}$) korreliert werden können. Weitere Experimente zur Photodissoziation von H_2 in einem Überschall-Molekularstrahl zeigen dagegen nur noch eine Dissoziationsschwelle aufgrund der Abkühlung des expandierten Gases und der daraus resultierenden Besetzung des Rotationsniveaus $R'' = 0$ im Grundzustand [100].

4.1.3 Bestimmung absoluter Photoionisationsquerschnitte

Absolute Photoionisationsquerschnitte für atomare und molekulare Halogen-Radikale sind von entscheidender Bedeutung für eine zuverlässige Bestimmung von primären Quantenausbeuten und von Verzweigungsverhältnissen für konkurrierende Photolysekanäle. Die Bestimmung von absoluten Photoionisationsquerschnitten für chemisch stabile Atome und Moleküle erfolgt gewöhnlich mit Hilfe des Lambert-Beerschen-Gesetzes durch Messung der Lichtabschwächung, die ionisierende Strahlung beim Durchtritt einer Probe erfährt [68]. Diese Methode setzt unter anderem eine genaue Kenntnis der Teilchenzahldichte voraus. Für Radikale, die in einem Strömungssystem oder einer Mikrowellenentladung erzeugt werden, ist jedoch die Ermittlung der Teilchenzahldichte im Allgemeinen nur mit unzureichender Genauigkeit möglich.

Im Rahmen dieser Arbeit werden absolute Photoionisationsquerschnitte auf der Grundlage von Photofragmentationsprozessen mit bekannter Stöchiometrie ermittelt. Das Verhältnis der Signalintensitäten von Produkt-Kationen im Photolyse-Massenspektrum spiegelt unter Berücksichtigung der Stöchiometrie der Fragmentationsprozesse unmittelbar das Verhältnis der Photoionisationsquerschnitte für die neutralen Photoprodukte wider. Im Falle der Dissoziation eines zweiatomigen Moleküls AB in die Produkte A und B, die nach der Photoionisation als A^+ und B^+ detektiert werden, gilt folgende Beziehung zwischen Signalintensität I , Teilchenzahl N und Photoionisationsquerschnitt σ^I :

$$\sigma_B^I = \sigma_A^I \frac{I_{B^+} N_A}{I_{A^+} N_B} . \quad (4.6)$$

Für die Photodissoziation von ClO gilt $-\Delta N_{\text{ClO}} = N_{\text{O}} = N_{\text{Cl}}$, so dass aus Gleichung 4.6 folgt:

$$\sigma_{\text{ClO}}^I = \sigma_{\text{O}}^I \frac{I_{\text{ClO}^+}}{I_{\text{O}^+}} \quad (4.7)$$

und

$$\sigma_{\text{Cl}}^I = \sigma_{\text{O}}^I \frac{I_{\text{Cl}^+}}{I_{\text{O}^+}} . \quad (4.8)$$

Hierbei sind ΔN_{ClO} und I_{ClO^+} negative Größen, da ClO bei der Photolyse abgebaut wird und daher als negatives ClO^+ -Signal im Photolyse-Massenspektrum auftritt. Die Untersuchungen zur Dissoziation von $A(^2\Pi)$ -angeregtem ClO haben gezeigt, dass durch geeignete Wahl der primären Anregungswellenlänge nahezu ausschließlich der Dissoziationskanal $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{O}(^1\text{D})$ oder $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{O}(^3\text{P})$ auftritt (siehe Abschnitt 4.1.2). Die Gleichungen 4.7 und 4.8 zeigen, dass bei bekanntem absolutem Photoionisationsquerschnitt für den atomaren Sauerstoff $\text{O}(^3\text{P})$ die absoluten Photoionisationsquerschnitten für $\text{ClO}(^2\Pi)$ und $\text{Cl}(^2\text{P})$ aus geeigneten Photolyse-Massenspektren ermittelt werden können. Der absolute Photoionisationsquerschnitt für $\text{O}(^3\text{P})$ im Vakuum-UV-Bereich ist sowohl in theoretischen [106–108] als auch in experimentellen Studien [84, 85, 102–105] eingehend untersucht worden. Die Abbildung 4.10 zeigt Resultate der experimentellen Untersuchungen. Die Werte von Angel und Samson werden allgemein als zuverlässig angesehen und daher auch im Rahmen dieser Arbeit als Referenzwert für die Bestimmung von absoluten Photoionisationsquerschnitten herangezogen [84].

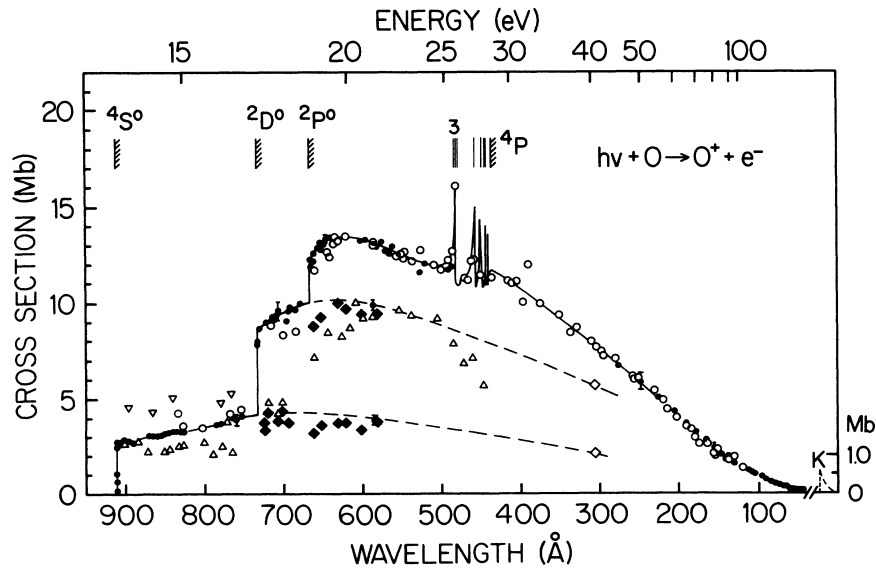


Abbildung 4.10: Absoluter Photoionisationsquerschnitt von $O(^3P)$ entnommen aus Referenz [84]. Dargestellt sind die Resultate verschiedener experimenteller Studien: \bullet Angel und Samson [84]; \circ Samson und Pareek [85]; ∇ Kohl et al. [102]; \triangle Comes et al. [103]; \blacklozenge Hussein et al. [104]; \diamond Dehmer und Dehmer [105].

Absoluter Photoionisationsquerschnitt von $ClO(X(^2\Pi))$. Die Bestimmung des absoluten Photoionisationsquerschnitts von $ClO(X(^2\Pi))$ kann anhand des Photolyse-Massenspektrums in Abbildung 4.6(c) vorgenommen werden, das die Dissoziation von $A(^2\Pi)$ -angeregtem ClO in die Produkte $Cl(^2P)$ und $O(^3P)$ nachweist. Die Vakuum-UV-Photonenenergie betrug $E = 14.60$ eV, so dass $O(^3P)$ durch direkte Photoionisation im Bereich des $(^4S + \varepsilon\ell)$ -Kontinuums detektiert wurde. Beiträge zum O^+ -Signal durch die umliegenden Autoionisationsresonanzen $3s'' ^3P$ ($E \approx 14.10$ eV) und $4s' ^3D$ ($E \approx 15.10$ eV) des atomaren Sauerstoffs (siehe Abbildung 4.3) können bei der spektralen Bandbreite der Vakuum-UV-Strahlung ($\Delta E = 250$ meV bei $E = 14.60$ eV) ausgeschlossen werden. Aus dem Photolyse-Massenspektrum wird für ClO^+ und O^+ ein Intensitätsverhältnis von $I_{ClO^+}/I_{O^+} = 8.8 \pm 0.2$ ermittelt. Die Fehlergrenze berücksichtigt die Standardabweichung im Intensitätsverhältnis zahlreicher Einzelspektren, die addiert wurden, um das in Abbildung 4.6(c) dargestellte Photolyse-Massenspektrum zu erhalten. Der Photoionisationsquerschnitt von $O(^3P)$ beträgt $\sigma_{O(^3P)}^I = 3.2 \pm 0.14$ Mb bei $E = 14.60$ eV [84] (siehe Abbildung 4.10), so dass aus Gleichung

chung 4.7 folgt:

$$\sigma_{\text{ClO}}^I = 28 \pm 2 \text{ Mb} . \quad (4.9)$$

Damit wurde erstmals der absolute Photoionisationsquerschnitt für ClO(X(²Π)) im Schwingungsgrundzustand bestimmt. Die Schwingungskonstante von ClO(X(²Π)) beträgt $\omega_e = 853.8 \text{ cm}^{-1}$ [76], so dass die ClO-Radikale im Strömungssystem bei Raumtemperatur im wesentlichen im Schwingungsgrundzustand und nur $\approx 1.6 \%$ der ClO-Radikale im angeregten Schwingungszustand $v'' = 1$ gebildet werden. In einer früheren Studie von Flesch et al. wurde der absolute Photoionisationsquerschnitt für ClO zu $\sigma_{\text{ClO}}^I = 27 \pm 5 \text{ Mb}$ bei $E = 14.60 \text{ eV}$ bestimmt [109]. Dabei wurde in einem Anregungs-Nachweis-Experiment OClO bei $\lambda = 359.5 \text{ nm}$ photolysiert und die Photoprodukte ClO(X(²Π)) und O(³P) durch Vakuum-UV- Laserstrahlung photoionisiert. Aus dem Verhältnis der Signalintensität von ClO⁺ und O⁺ im Photoionisations-Massenspektren wurde durch Bezugnahme auf den bekannten absoluten Photoionisationsquerschnitt von O(³P) der Photoionisationsquerschnitt des ClO-Radikals abgeleitet. Die naszenten ClO-Radikale werden jedoch schwingungsangeregt ($v'' = 3 - 6$) gebildet, so dass der ermittelte Photoionisationsquerschnitt auf den Schwingungsgrundzustand korrigiert werden musste.

Absoluter Photoionisationsquerschnitt von Cl(²P). Für die Bestimmung des absoluten Photoionisationsquerschnitts von Cl(²P) wird das in Abbildung 4.6(c) dargestellte Photolyse-Massenspektrum herangezogen. Die Photoionisation der neutralen Photoprodukte wurde bei $E = 14.60 \text{ eV}$ im Bereich des (¹D + $\epsilon\ell$)-Kontinuums des atomaren Chlors durchgeführt. Aufgrund der spektralen Bandbreite der Vakuum-UV-Strahlung ergeben sich für das Cl⁺-Signal Beiträge durch die benachbarten Autoionisationsresonanzen 3d(²D) und 5s(²S) ($E \approx 14.7 \text{ eV}$). Diese führen zu einer Erhöhung des Cl⁺-Signals gegenüber ausschließlicher direkter Photoionisation im Bereich des (¹D + $\epsilon\ell$)-Kontinuums. Um diese Beiträge berücksichtigen zu können, wurde die experimentell von Ruscic und Berkowitz bestimmte Photoionenausbeute für Cl⁺ [110], die mit einer spektralen Auflösung von 0.028 nm gemessen wurde, mit einer Gaußschen Linienfunktion (FWHM: $\Delta\lambda = 1.5 \text{ nm}$) gefaltet. Damit ergibt sich eine Ionenausbeute für Cl⁺ für die hier geltenden experimentellen Bedingungen. Ein Vergleich von ursprünglicher und verbreiterter Ionenausbeute (Abbildung 4.11) zeigt, dass bei $E = 14.60 \text{ eV}$ die umliegenden Autoionisationsresonanzen zu einer Erhöhung des Cl⁺-Signals um 17 % gegenüber dem erwarteten Cl⁺-Signal bei direkter Photoionisation führen. Aus dem

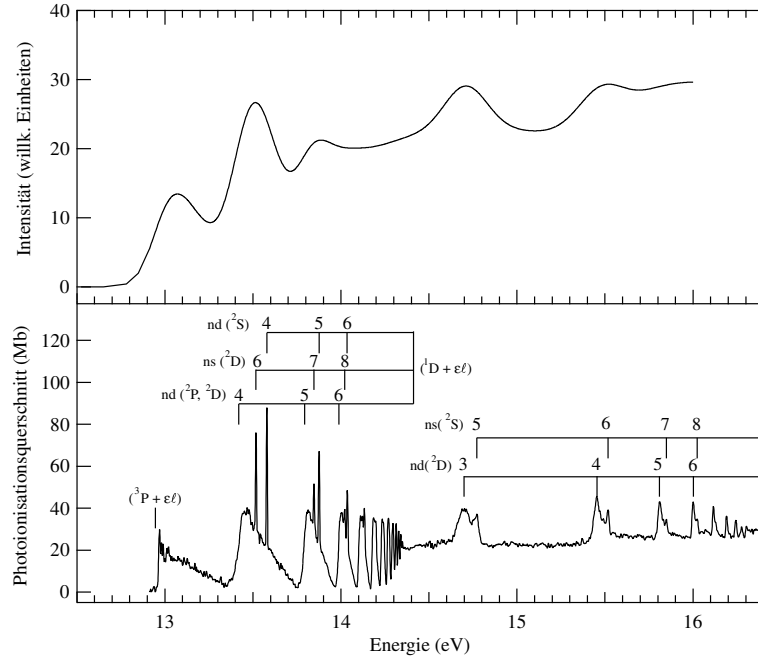
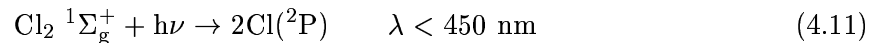


Abbildung 4.11: Photoionenausbeute von Cl^+ . Unten: Photoionenausbeute von Cl^+ von Ruscic und Berkowitz bei einer spektralen Bandbreite von 0.028 nm [110]. Die Zuordnung der beobachteten Autoionisationsresonanzen ist aufgeführt. Der angegebene Photoionisationsquerschnitt ergibt sich aus dem hier ermittelten Wert von $\sigma_{\text{Cl}}^I = 24 \pm 2$ Mb bei $E = 14.60$ eV. Oben: Verbreiterung der Photoionenausbeute von Ruscic und Berkowitz auf $\Delta\lambda = 1.5$ nm durch Faltung mit einem Gaußschen Linienprofil.

Photolyse-Massenspektrum wird ein Intensitätsverhältnis von $I_{\text{Cl}^+}/I_{\text{O}^+} = 8.4 \pm 0.2$ ermittelt. Die Berücksichtigung von Beiträgen durch Autoionisationsresonanzen zum beobachteten Cl^+ -Signal führt zu einem korrigierten Intensitätsverhältnis von $I_{\text{Cl}^+}/I_{\text{O}^+} = 7.5 \pm 0.2$, so dass sich für den absoluten Photoionisationsquerschnitt von $\text{Cl}(^2\text{P})$ bei $E = 14.60$ eV ein Wert von

$$\sigma_{\text{Cl}}^I = 24 \pm 2 \text{ Mb} \quad (4.10)$$

ergibt. Dabei wurde ein Wert von $\sigma_{\text{O}}^I = 3.2 \pm 0.14$ Mb als absoluter Photoionisationsquerschnitt von $\text{O}(^3\text{P})$ verwendet [84]. Es wurden ergänzende Experimente zur Photodissoziation von Cl_2 bei $\lambda = 308$ nm durchgeführt, um das oben ermittelte Ergebnis zu überprüfen. Der Photoabsorptionsquerschnitt für Cl_2 ist mit $\sigma_{\text{Cl}_2}^{\text{Abs}} = 0.15$ Mb [111] bei $\lambda = 308$ nm ausreichend hoch, um Cl_2 effizient anzuregen. Dabei tritt der Dissoziationskanal



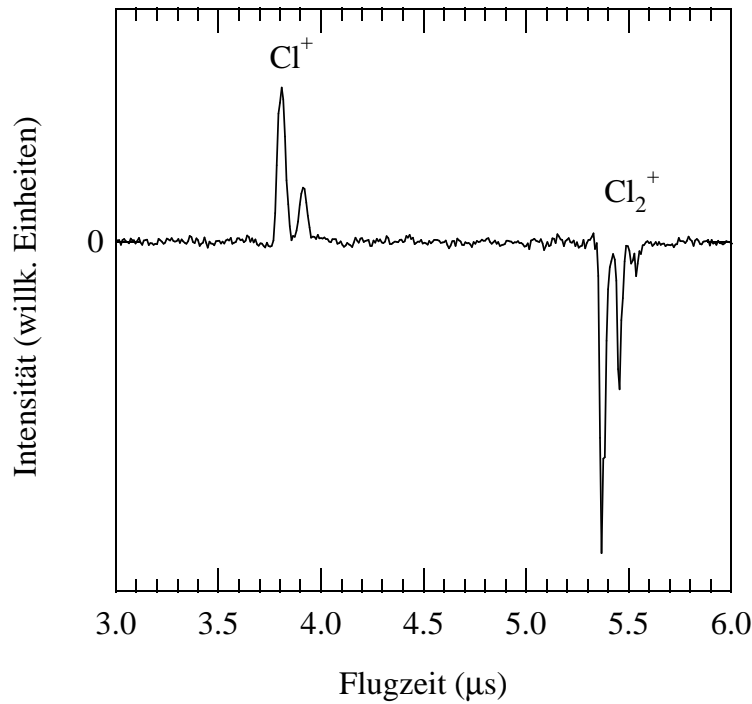


Abbildung 4.12: Photolyse-Massenspektrum von Cl_2 bei $\lambda = 308 \text{ nm}$ und $E = 15.10 \text{ eV}$. Aus dem Intensitätsverhältnis $I_{\text{Cl}^+}/I_{\text{Cl}_2^+}$ wird ein absoluter Photoionisationsquerschnitt von $\sigma_{\text{Cl}}^I = 24 \pm 2 \text{ Mb}$ abgeleitet. Einzelheiten siehe Text.

auf [112]. Die Abbildung 4.12 zeigt das Photolyse-Massenspektrum für Cl_2 nach der Anregung bei $\lambda = 308 \text{ nm}$. Die Photoionisation der neutralen Photoprodukte wurde bei $E = 15.10 \text{ eV}$ durchgeführt, wo die Photoionenausbeute für Cl^+ unter den im Rahmen dieser Arbeit geltenden experimentellen Bedingungen keine Beiträge durch Autoionisation umliegender Resonanzen zeigt, so dass das gemessene Cl^+ -Signal allein aus der direkten Photoionisation in die $(^3\text{P} + \varepsilon\ell)$ - und $(^1\text{D} + \varepsilon\ell)$ -Kontinua resultiert. Untersuchungen zur Photoionisation von Cl_2 ergeben eine Auftrittsenergie für Cl^+ von 15.5 eV , so dass die ionische Fragmentation von Cl_2 in die Fragmente $\text{Cl}^+ + \text{Cl}$ bei 15.10 eV nicht berücksichtigt werden muss [55]. Die Signalintensitäten für Cl^+ und Cl_2^+ im Photolyse-Massenspektrum geben also unter Berücksichtigung der Stöchiometrie für die Photodissoziation von $N(\text{Cl}) = -2\Delta N(\text{Cl}_2)$ das Verhältnis der Photoionisationsquerschnitte für Cl und Cl_2 wieder. Aus dem Photolyse-Massenspektrum wird ein Intensitätsverhältnis von $I(\text{Cl}^+)/I(\text{Cl}_2^+) = 0.67 \pm 0.06$ ermittelt. Der Photoionisationsquerschnitt von Cl_2 beträgt $\sigma_{\text{Cl}_2}^I = 68.7 \text{ Mb}$ [55]. Damit ergibt sich für $\text{Cl}(^2\text{P})$ ein

Photoionisationsquerschnitt von

$$\sigma_{\text{Cl}}^I = 23 \pm 2 \text{ Mb} . \quad (4.12)$$

bei $E = 15.10 \text{ eV}$. Die Photoionenausbeute für Cl^+ (Abbildung 4.11) zeigt, dass der Photoionisationsquerschnitt im Bereich des ($^1\text{D} + \varepsilon\ell$)-Kontinuums bei $E = 14.60 \text{ eV}$ und bei $E = 15.10 \text{ eV}$ nahezu gleich sein sollte [110]. Damit steht dieser Wert in hervorragender Übereinstimmung mit dem aus der Photolyse des ClO-Radikals abgeleiteten absoluten Photoionisationsquerschnitt für $\text{Cl}(^2\text{P})$.

Bestimmung des absoluten Photoionisationsquerschnitt von $\text{O}(^1\text{D})$. Die Photolyse des ClO-Radikals im Bereich des $\text{A}(^2\Pi)$ -Kontinuums führt nahezu ausschließlich zur Bildung der neutralen Photoprodukte $\text{Cl}(^2\text{P})$ und $\text{O}(^1\text{D})$. Dagegen tritt der konkurrierende Photolysekanal, der zur Freisetzung von $\text{O}(^3\text{P})$ führt, nur mit einer geringen Quantenausbeute von ≈ 0.03 auf [22, 93]. Daher kann die Photolyse von ClO im Bereich der kontinuierlichen Absorption zur Bestimmung des absoluten Photoionisationsquerschnitt von $\text{O}(^1\text{D})$ genutzt werden. Dies erfolgt auf Grundlage der folgenden Gleichung

$$\sigma_{\text{O}(^1\text{D})}^I = \sigma_{\text{Cl}}^I \frac{I_{\text{O}^+}}{I_{\text{Cl}^+}} , \quad (4.13)$$

wobei der absolute Photoionisationsquerschnitt von $\text{Cl}(^2\text{P})$ (siehe Abschnitt 4.1.3) als Referenzwert herangezogen wird.

Die Abbildung 4.13 zeigt das Photolyse-Massenspektrum von ClO nach der primären Anregung bei $\lambda = 248 \text{ nm}$ und nachfolgender Photoionisation bei $E = 15.40 \text{ eV}$. Die Vakuum-UV-Photonenenergie wurde so gewählt, dass sowohl für $\text{O}(^1\text{D})$ als auch für $\text{Cl}(^2\text{P})$ die Photoionisation in Bereichen von Kontinua durchgeführt wird, wo Beiträge durch Autoionisationsresonanzen weitgehend vermieden werden. Aufgrund der spektralen Bandbreite ist dies jedoch nur eingeschränkt möglich. Es wurden daher aus der Literatur bekannte Photoionenausbeuten für $\text{Cl}(^2\text{P})$ [110] und $\text{O}(^1\text{D})$ [87] herangezogen und mit einer Gaußschen Linienfunktion gefaltet, so dass Photoionenausbeuten für die hier gegebene spektrale Bandbreite der Vakuum-UV-Strahlung vorliegen. Ein Vergleich der Photoionenausbeuten zeigt, dass bei $E = 15.40 \text{ eV}$ die umliegenden Autoionisationsresonanzen für Cl^+ (siehe Abbildung 4.11) mit 17 % und für O^+ (siehe Abbildung 4.14) mit 12 % zum beobachteten Kationen-Signal beitragen.

Aus dem Photolyse-Massenspektrum 4.13 wird ein Intensitätsverhältnis von $I(\text{Cl}^+)/I(\text{O}^+) =$

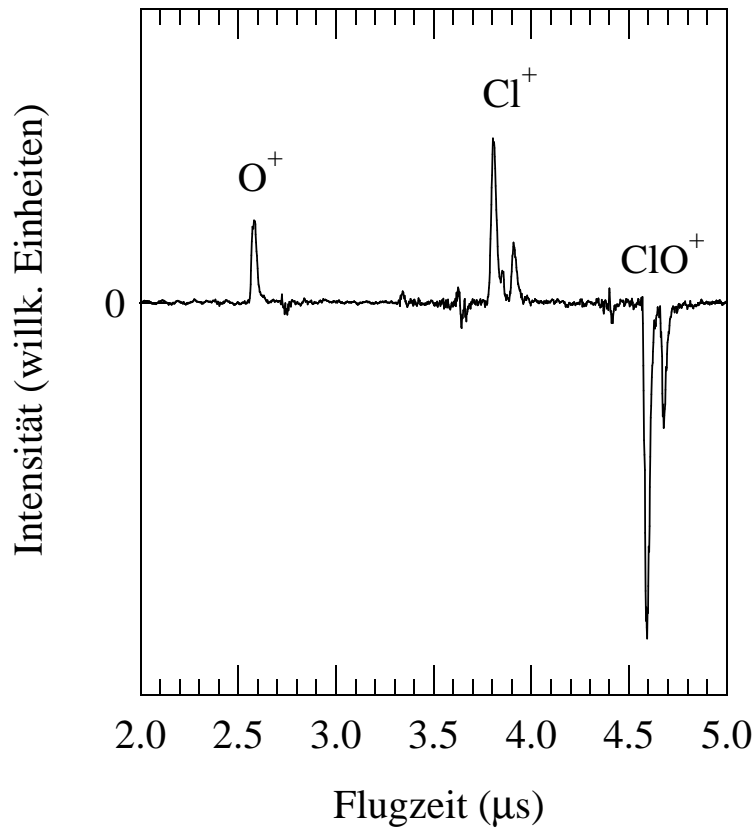


Abbildung 4.13: Photolyse-Massenspektrum von ClO bei $\lambda = 248$ nm und $E = 15.40$ eV.

0.31 ± 0.01 ermittelt. Der Photoionisationsquerschnitt von $\text{Cl}(^2\text{P})$ im Bereich des ($^1\text{D} + \varepsilon\ell$)-Kontinuum wurde im vorhergehenden Unterabschnitt bestimmt und beträgt $\sigma_{\text{Cl}(^2\text{P})}^I = 24 \pm 2$ Mb bei $E = 15.40$ eV (vgl. Abbildung 4.11). Unter Berücksichtigung der Beiträge durch die Autoionisationsresonanzen ergibt sich damit ein Wert von

$$\sigma_{\text{O}(^1\text{D})}^I = 7.8 \pm 1 \text{ Mb.} \quad (4.14)$$

Der hier bestimmte Photoionisationsquerschnitt von $\text{O}(^1\text{D})$ bezieht sich allein auf das ($^2\text{D} + \varepsilon\ell$)-Kontinuum, da die direkte Photoionisation in das ($^4\text{S} + \varepsilon\ell$)-Kontinuum verboten ist. Damit wurde erstmals experimentell der absolute Photoionisationsquerschnitt für atomaren Sauerstoff im angeregten Zustand ^1D ermittelt.

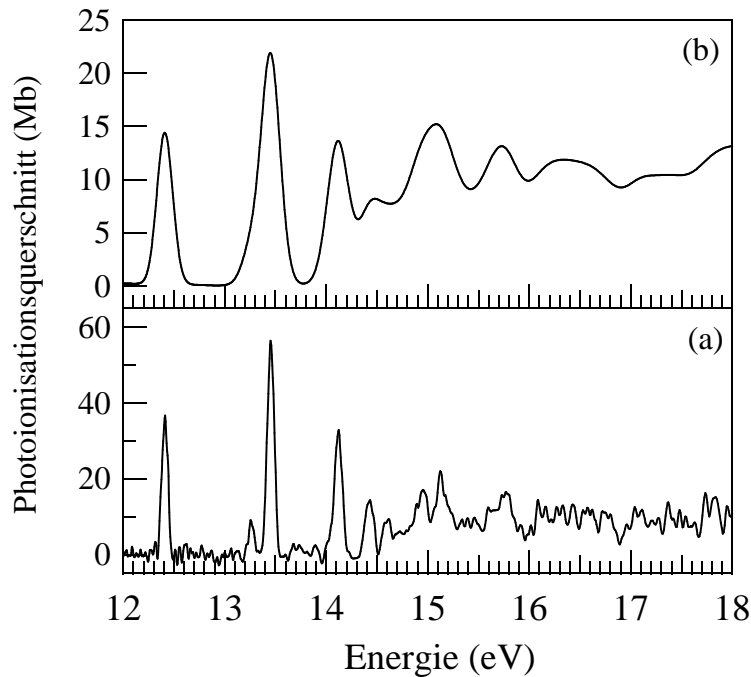


Abbildung 4.14: Photoionenausbeute von O^+ aus $O(^1D)$: (a) gemessen mit einer spektralen Bandbreite der Vakuum-UV-Strahlung von $\Delta\lambda = 0.6$ nm [87]; (b) Verbreiterung von (a) auf eine spektrale Bandbreite von $\Delta\lambda = 1.5$ nm durch Faltung mit einer Gaußschen Linienform, um die Auflösung der Vakuum-UV-Lichtquelle bei den hier durchgeführten Experimenten zu berücksichtigen.

4.1.4 Diskussion der Ergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der absolute Photoionisationsquerschnitt von $Cl(^2P)$ im Bereich des $(^1D + \varepsilon\ell)$ -Kontinuums bei $E = 14.60$ eV erstmals experimentell ermittelt. Die Photoionisation von $Cl(^2P)$ ist Gegenstand zahlreicher theoretischer Untersuchungen gewesen, deren Resultate bei $E = 14.60$ eV in Tabelle 4.2 zusammengefasst sind [30, 113–115]. Ein Vergleich von experimentell und theoretisch ermittelten Werten zeigt Abweichungen, die je nach zugrunde liegendem theoretischen Ansatz bis zu einem Faktor zwei bezüglich des hier experimentell ermittelten Wertes betragen.

Frühe Untersuchungen zur Photoionisation des atomaren Chlors von Manson et al. wurden mit Hilfe des Hartree-Fock-Verfahrens durchgeführt [113]. Bei der Beschreibung der neutralen Ausgangs- und der ionischen Endzustände wurden Konfigurationswechselwirkungseffekte nicht berücksichtigt. Ebenso wurde die Kopplung zwischen Photoionisationskanälen vernachlässigt. Die Resultate bei $E = 14.60$ eV weichen um einen Faktor zwei von dem im Rah-

Tabelle 4.2: Ergebnisse theoretischer Untersuchungen zum absoluten Photoionisationsquerschnitt von $\text{Cl}(^2\text{P})$ im Bereich des $(^1\text{D} + \varepsilon\ell)$ -Kontinuums bei $E = 14.60$ eV.

σ^I (Mb)	Methode	Referenz
48	Hartree-Fock	Manson et al. (1979) [113]
35	Many-Body Pertubation Theory	Brown et al. (1980) [114]
30	R-Matrix	Robicheaux und Greene (1992) [30]
30	R-Matrix	Tayal (1993) [115]

men dieser Arbeit ermittelten Wert ab. Aufgrund der offenschaligen Elektronenkonfiguration des atomaren Chlors ($\text{Cl}: 1s^2 2s^2 2p^6 3p^5$) ergeben sich jedoch zahlreiche stark wechselwirkende Photoionisationskanäle [37]. Aus der Photoionisation eines $3p$ -Elektrons ($3p \rightarrow \varepsilon s, \varepsilon d$) resultieren die drei Rumpfstände ^1S , ^1D und ^3P , die mit drei Endzuständen im Rahmen der LS-Kopplung zu neun möglichen Photoionisationskanälen kombiniert werden können. In einer nachfolgenden Studie von Brown et al. wurde der Photoionisationsquerschnitt für die $3p$ - und $3s$ -Unterschalen von $\text{Cl}(^2\text{P})$ mit Hilfe der MBPT-Methode oberhalb der ^3P -Schwelle bis $E = 45$ eV berechnet [114]. Die Rechnungen wurden im Rahmen des LS-Kopplungsschemas durchgeführt, wobei Kanalwechselwirkungseffekte berücksichtigt wurden. Deren Resultate lieferten im Vergleich zu der Studie von Manson et al. für die betrachtete Photonenenergie einen geringeren Photoionisationsquerschnitt von $\sigma_{\text{Cl}}^I = 35$ Mb. Neuere Arbeiten von Robicheaux et al. [30] sowie von Tayal [115] wurden auf Grundlage der R-Matrix Methode durchgeführt und berücksichtigten die Kanalwechselwirkung von Photoionisationskanälen sowie Elektronenkorrelationen bei der Beschreibung von neutralen Ausgangszuständen sowie ionischen Endzuständen. Dies führte zu einer weiteren Absenkung des berechneten Photoionisationsquerschnitts im Bereich der Kontinua gegenüber früheren Arbeiten, so dass deren theoretischen Werte von $\sigma_{\text{Cl}}^I = 30$ Mb gegenüber den hier ermittelten experimentellen Wert um ca. 30 % abweichen. Im Bereich oberhalb der ^1S -Schwelle ($E = 16.424$ eV) fallen die Differenzen zwischen experimentellen und theoretischen Werten wesentlich kleiner aus. Zum Beispiel ermittelte Tayal in einer theoretischen Studie einen absoluten Photoionisationsquerschnitt von 33 Mb bei $E = 21.22$ eV [115], während van der Meulen et al. mittels Photoelektronenspektroskopie einen Wert von $\sigma_{\text{Cl}}^I = 30.8 \pm 5.8$ Mb bei $E = 21.22$ eV bestimmten [116]. Im Falle der Photoionisation von $\text{O}(^1\text{D})$ liefern neuere theoretische Untersuchungen für den

Bereich des ($^2\text{D} + \varepsilon\ell$)-Kontinuums absolute Photoionisationsquerschnitte von $\sigma_{\text{O}(^1\text{D})}^I \approx 7.0$ Mb [107] bzw. $\sigma_{\text{O}(^1\text{D})}^I = 7.3 \pm 0.4$ Mb [108] bei $E = 15.40$ eV. Im Rahmen dieser Arbeit wurde experimentell ein Wert von $\sigma_{\text{O}(^1\text{D})}^I = 7.8 \pm 1$ Mb ermittelt, der innerhalb der Fehlergrenzen sehr gut mit den Resultaten der theoretischen Studien übereinstimmt.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass der hier experimentell ermittelte absolute Photoionisationsquerschnitt von $\text{Cl}(^2\text{P})$ im Bereich des ($^1\text{D} + \varepsilon\ell$)-Kontinuums bei $E = 14.60$ eV geringer ist als die für diesen Energiebereich in neueren theoretischen Untersuchungen bestimmten Werte [30,115]. Im Falle von $\text{O}(^1\text{D})$ ergibt sich dagegen eine gute Übereinstimmung für den absoluten Photoionisationsquerschnitt im Bereich des ($^2\text{D} + \varepsilon\ell$)-Kontinuums zwischen Theorie und Experiment. Dies zeigt, dass aktuelle theoretische Ansätze anscheinend gut geeignet sind, um absolute Photoionisationsquerschnitte von kleinen Atomen, wie z. B. dem atomaren Sauerstoff, zuverlässig zu berechnen. Dagegen scheinen diese Methoden größere Atome, wie z. B. das atomare Chlor, nicht hinreichend genau beschreiben zu können, so dass es hier zu Abweichungen zwischen theoretisch und experimentell ermittelten Photoionisationsquerschnitten kommen kann.

4.2 Photolyse des ClO-Dimers

4.2.1 Bedeutung des ClO-Dimers für den stratosphärischen Ozonabbau

Für die alljährlich im antarktischen Frühjahr zu beobachtende drastische Abnahme der Ozonkonzentration in der unteren polaren Stratosphäre spielen katalytische Reaktionszyklen unter Beteiligung von Halogenoxiden eine zentrale Rolle [5]. Als dominanter Abbaumechanismus in der Gasphase wird dabei der ClO-Dimer-Zyklus angesehen [11]:



In aktuellen Modellrechnungen zum polaren Ozonabbau wird dieser katalytische Reaktionszyklus für bis zu 70% der Ozonabnahme über der Antarktis verantwortlich gemacht. Es wird dabei angenommen, dass Cl_2O_2 in der Stratosphäre vorzugsweise als Dichlorperoxid (ClOOCl) auftritt, da andere Isomere, wie z. B. ClOClO oder ClClO_2 , eine geringere Stabilität aufweisen [5, 117, 118].

Dagegen trägt die Photodissoziation der schwachen O-O-Bindung, entsprechend dem Photolysekanal



nicht zum Ozonabbau bei. Dies ist begründet durch das geringe Mischungsverhältnis des atomaren Sauerstoffs in der unteren Stratosphäre, aufgrund dessen kein atomares Chlor durch die Reaktion von $\text{O}(^3\text{P})$ mit photolytisch freigesetzten ClO-Radikalen gebildet wird [119]. Das Verzweigungsverhältnis für die Bildung von Cl und ClO bei der Photolyse von ClOOCl bestimmt daher, in welchem Ausmaß das ClO-Dimer zum stratosphärischen Ozonabbau beiträgt.

Die Absorption des ClOOCl (Abbildung 4.15) ist im UV-Bereich durch starke Absorptionsbanden gekennzeichnet, deren Maximum bei 245 nm liegt. Theoretische Untersuchungen von Toniolo et al. auf der Grundlage der CAS-CI Methode (*Complete Active Space Configuration*

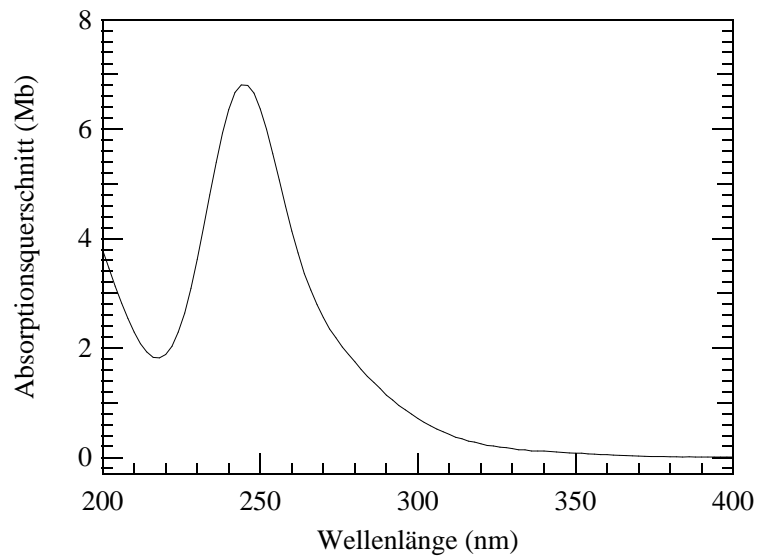
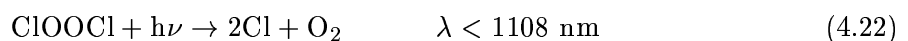
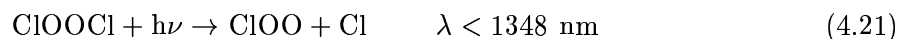
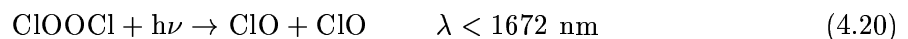


Abbildung 4.15: Absorptionsquerschnitt des ClO-Dimers (ClOOC1) im UV-Bereich [120].

Interaction) führen zu acht angeregten Singulett-Zuständen, die an der Absorption im Ultravioletten beteiligt sind [121]. Für die Absorption im Wellenlängenbereich von 220 nm bis 260 nm wird Zustand 3^1B verantwortlich gemacht, während die Absorption von 260 nm bis 320 nm auf die Zustände 4^1A , 2^1B und 3^1A zurückgeführt wird. Oberhalb von 320 nm werden die Zustände 1^1B und 2^1A angeregt [121]. In der Studie von Toniolo et al. wird den angeregten Zuständen ein antibindender Charakter sowohl entlang der Cl-O-Bindung als auch entlang der O-O-Bindung zugeschrieben [121]. Dagegen zeigen die Resultate einer Studie von Stanton und Bartlett für die angeregten Zustände ausschließlich einen σ_{Cl-O}^* Charakter [122]. Die Absorption im Bereich des aktinischen Flusses der unteren Stratosphäre ($\lambda > 290$ nm) führt zur Photolyse während des polaren Frühlings. Für die Dissoziation des angeregten ClOOC1 werden mehrere Fragmentationskanäle diskutiert [5]:



Erste Experimente zur Photodissoziation von ClOOC1 bei $\lambda = 254$ nm zeigten, dass hauptsächlich atomares Chlor freigesetzt wird [7]. Dies wurde bestätigt durch Untersuchungen von

Molina und Mitarbeitern, in denen eine Quantenausbeute von ≈ 2 für die Freisetzung von Cl-Atomen bei $\lambda = 308$ nm ermittelt wurde [8]. Dagegen wies Eberstein darauf hin, dass die Bildung von ClO-Radikalen bei der Photolyse des ClO-Dimers ebenfalls auftreten sollte und begründete dies unter anderem durch die Tatsache, dass die O-O-Bindung des ClO-Dimers wesentlich schwächer ist als die Cl-O-Bindung [9]. In einer neueren Studie von Moore et al. wurde die experimentelle Evidenz für die Photolyse zu zwei ClO-Radikalen gefunden [10]. Mit Hilfe eines Molekularstrahl-Experiments konnten die Autoren sowohl die Dissoziation in $\text{Cl}_2 + \text{O}_2$ als auch in $\text{ClO} + \text{ClO}$ nachweisen und bestimmten ein Verzweigungsverhältnis von ungefähr 9:1 bei $\lambda = 248$ nm und $\lambda = 308$ nm.

Bei ausreichend hohen Temperaturen konkurriert der thermische Zerfall des ClOOCl mit der Photolyse. Daher tritt der ClO-Dimer-Zyklus nur dann effizient in der Stratosphäre auf, wenn der thermische Zerfall von ClOOCl (Reaktion 4.15(b)) langsam ist im Vergleich zur Photolyse (Prozess 4.16). Jüngere Arbeiten zeigen Unstimmigkeiten zwischen dem aus Feldmessungen und dem aus Modellstudien ermittelten ClO-Mischungsverhältnis in der arktischen Stratosphäre auf [123, 124]. Dagegen wurde für die Antarktis eine gute Übereinstimmung zwischen ClO-Messungen und Modellstudien gefunden [125]. Darüber hinaus zeigen Modellrechnungen im Vergleich zu Feldstudien einen geringeren Ozonabbau in der arktischen Stratosphäre [126–128]. Im Gegensatz dazu wurden solche Diskrepanzen für die antarktische Stratosphäre bis jetzt nicht beobachtet [4, 129, 130].

Die Bindungsenergie $D(\text{ClO-OC1})$ des ClO-Dimers sowie die sich daraus ergebende Gleichgewichtskonstante für die Reaktion 4.15 sind entscheidende Parameter, die neben der Photolyserate das ClO-Mischungsverhältnis in der Stratosphäre kontrollieren [124]. Die Bindungsenergie $D(\text{ClO-OC1})$ wurde in mehreren experimentellen Studien bestimmt, deren Ergebnisse voneinander abweichen [7, 131, 132]. Der aktuelle für Modellrechnungen empfohlene Wert beträgt $D(\text{ClO-OC1}) = 75.2 \pm 4$ kJ/mol [57].

Das wesentliche Ziel dieses Kapitels besteht in der Charakterisierung der Photolyse und in der Bestimmung der Bindungsenergie $D(\text{ClO-OC1})$ des ClO-Dimers, das von zentraler Bedeutung für die Ozonzerstörung in der kalten Stratosphäre ist. Die Untersuchungen sind motiviert durch Unsicherheiten, die sowohl in den primären Quantenausbeuten bei der Photolyse als auch in den Daten zur Stabilität des ClO-Dimers bestehen und daher die Modellierung des stratosphärischen Ozonabbaus erschweren. Die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse werden im Folgenden vorgestellt.

4.2.2 Photoionisation des ClO-Dimers

Es wurde zunächst die Photoionisation des ClO-Dimers untersucht. Dies ist notwendig, um anschließend die Photolyseprodukte des ClO-Dimers eindeutig identifizieren zu können und Beiträge zu Produkt-Kationensignalen, die durch die Photoionisation des Muttermoleküls entstehen, berücksichtigen zu können.

Die Abbildung 4.16 zeigt Photoionisations-Massenspektren zur Synthese des ClO-Radikals und seines Dimers (siehe auch Abschnitt 3.4.3), die bei $E = 13.45$ eV aufgenommen wurden. Die Reaktion von atomarem Chlor mit Chlordioxid (OCIO) im Strömungssystem führt bei Raumtemperatur zur Bildung von ClO-Radikalen, die durch intensive ClO^+ -Signale ($m/z = 51, 53$; $t = 4.59 \mu\text{s}, 4.68 \mu\text{s}$) im Photoionisations-Massenspektrum (siehe Abbildung 4.16(a)) nachgewiesen werden. OCIO wird dabei vollständig umgesetzt. Durch die Kombination von

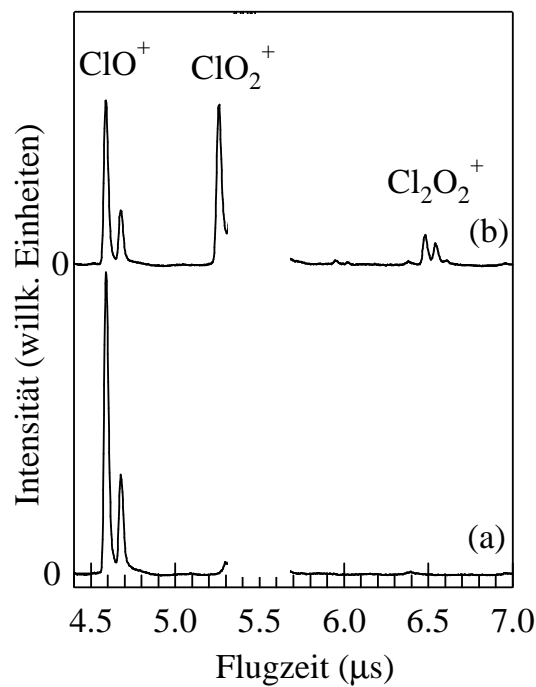


Abbildung 4.16: Photoionisations-Massenspektren zum Nachweis der Bildung von Cl_2O_2 durch Dimerisierung von ClO-Radikalen in einem gekühlten Strömungssystem. Reaktionsprodukte und -edukte wurden durch Photoionisation bei $E = 13.45$ eV nachgewiesen. Die Temperatur des Strömungssystem betrug: (a) $T = 298$ K; (b) $T = 170$ K. Kationensignale des molekularen Chlors sind zur besseren Übersicht ausgeblendet.

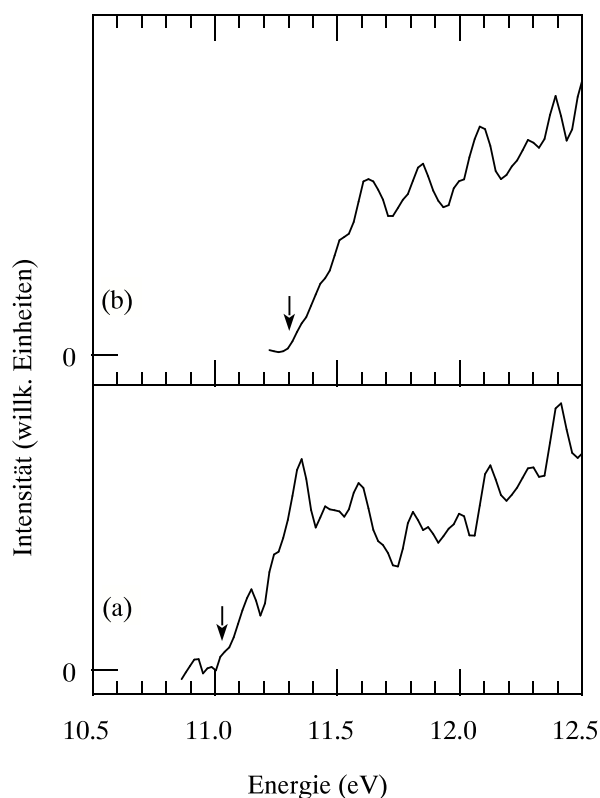


Abbildung 4.17: Partielle Photoionenausbeute von (a) Cl_2O_2^+ und (b) ClO^+ bei $T = 170$ K. Die eingetragenen Pfeile markieren die Auftretensenergien der Kationen.

ClO -Radikalen im gekühlten Strömungssystem ($T = 170$ K) wird Cl_2O_2 ($m/z = 102, 104, 106$; $t = 6.48 \mu\text{s}, 6.54 \mu\text{s}, 6.61 \mu\text{s}$) gebildet (siehe Abbildung 4.16(b)). Darüber hinaus werden unter diesen Bedingungen die Kationen ClO^+ und ClO_2^+ beobachtet.

Es wurden partielle Photoionenausbeuten der Kationen Cl_2O_2^+ , ClO_2^+ und ClO^+ bei $T = 170$ K gemessen, um aus den Auftretensenergien der Kationen Aussagen bezüglich ihren Ursprungs treffen zu können. Die Abbildung 4.17(a) zeigt die Photoionenausbeute für Cl_2O_2^+ . Der Einsatz des Cl_2O_2^+ -Signals wird bei $E = 11.06 \pm 0.07$ eV beobachtet. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit der Ionisierungsenergie des ClO -Dimers, die $IE(\text{Cl}_2\text{O}_2) = 11.05 \pm 0.05$ eV beträgt [54]. Cl_2O_2 wurde in Referenz [54] durch die Reaktion von atomarem Chlor mit Ozon (O_3) in einem gekühlten Strömungssystem ($T = 198$ K) gebildet, dessen Aufbau dem im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Strömungssystem entspricht. Auf der Grundlage von *ab initio* Rechnungen konnte das beobachtete Cl_2O_2^+ -Signal dem Dichlor-

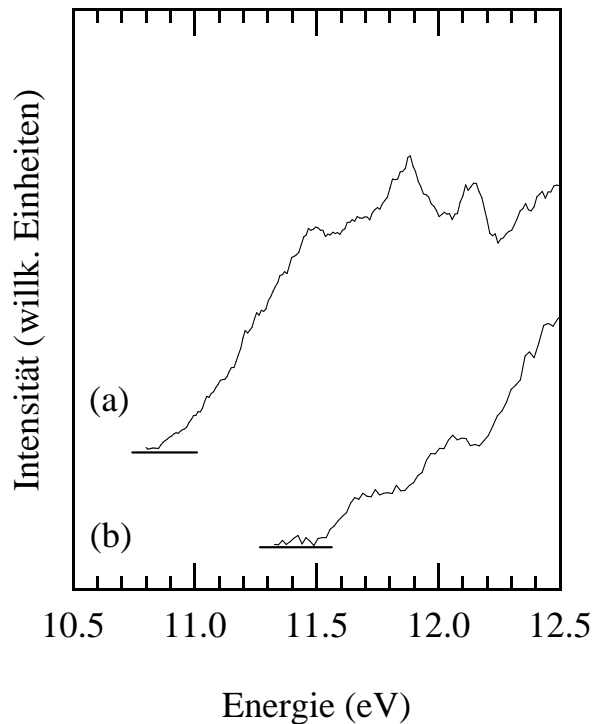
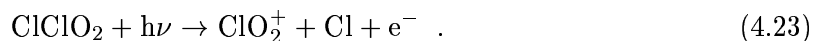


Abbildung 4.18: Partielle Photoionenausbeute von ClO^+ bei (a) $T = 298 \text{ K}$ und (b) $T = 170 \text{ K}$.

peroxid (ClOOCl) zugeordnet werden. Für die anderen isomeren Verbindungen des Cl_2O_2 (ClOClO , ClClO_2) wird dagegen kein stabiles Kation erwartet [54]. Für das ClClO_2 wurde dies in Experimenten mittels Elektronenstoss-Ionisation bestätigt [133]. Das in Abbildung 4.16(b) beobachtete Cl_2O_2^+ -Signal kann daher ausschließlich auf die Photoionisation von ClOOCl zurückgeführt werden.

Die Photoionenausbeute von ClO_2^+ unter den Bedingungen des gekühlten Strömungssystems ($T = 170 \text{ K}$) ist in Abbildung 4.17(b) dargestellt. Der Einsatz des ClO_2^+ -Signals wird bei $AE(\text{ClO}_2^+) = 11.32 \pm 0.07 \text{ eV}$ beobachtet. Die Bildung von ClO_2^+ wird auf die ionische Fragmentation von Chlorylchlorid (ClClO_2) zurückgeführt:



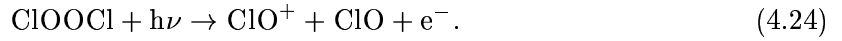
Auf der Grundlage von *ab initio* Rechnungen wurde die Auftrittssenergie für den Prozess 4.23 zu 11.37 eV bestimmt [134]. Dieser Wert ist innerhalb der Fehlergrenzen in guter Übereinstimmung mit der hier experimentell festgestellten Auftrittssenergie für ClO_2^+ . Andere Chloroxide, die möglicherweise auch im Strömungssystem gebildet werden können, werden als

Quelle für das beobachtete ClO_2^+ ausgeschlossen: Die Photoionisation von neutralem OCIO trägt nicht zur Schwelle bei, da dessen Ionisierungsenergie $IE(\text{OCIO}) = 10.33 \pm 0.02$ eV beträgt und somit 1 eV unterhalb der hier festgestellten Auftrittenergie liegt [53]. Die Freisetzung von ClO_2^+ aus ClOOCl und ClOCIO kann ebenfalls ausgeschlossen werden, da die auf der Grundlage von *ab initio* Methoden berechneten Auftrittenergien unterhalb bzw. weit oberhalb des hier experimentell gefundenen Wertes liegen: $AE(\text{OCIO}^+) = 11.16$ eV für ClOCIO , $AE(\text{ClOO}^+) = 12.35$ eV für ClOOCl [134]. Für das Cl_2O_3 berechnet sich die Auftrittenergie von OCIO^+ zu 10.82 eV, wobei eine Bindungsenergie von 0.48 eV für das neutrale Muttermolekül angenommen wurde [135]. Die ionische Fragmentation von Cl_2O_3 leistet daher auch keinen Beitrag zur beobachteten Schwelle bei $E = 11.32 \pm 0.07$ eV. Somit wird das detektierte ClO_2^+ -Kation ausschließlich auf die ionische Fragmentation von ClClO_2 , das sich im abgekühlten Strömungssystem bildet, zurückgeführt.

Die Bildungsmechanismen von ClClO_2 in einem Strömungssystem sind bis jetzt nicht vollständig geklärt. Schindler und Mitarbeiter beobachteten ein ClO_2^+ -Signal in Elektronenstoss-Massenspektren, welche zur Kontrolle der Cl_2O_2 -Bildung in einem mit Eis benetzten Strömungssystem aufgenommen wurden [133]. Mögliche Bildungsmechanismen durch heterogene Wandreaktionen unter Beteiligung von ClO -Radikalen wurden von den Autoren in Referenz [133] diskutiert. Deren Experimente zeigten, dass ClClO_2 kein stabiles Mutterkation besitzt, weshalb ClO_2^+ als stabiles Fragmentation in den Massenspektren beobachtet wurde. In der Studie von Schwell et al. zur Photoionisation des ClO -Radikals und seines Dimers wird ebenfalls von der massenspektrometrischen Detektion eines ClO_2^+ -Signals berichtet [54]. Der Einsatz der ClO_2^+ -Bildung wurde bei 10.95 ± 0.1 eV beobachtet und wurde auf die ionische Fragmentation von ClOCIO^+ zurückgeführt [54,134]. Müller und Willner wiesen in ihren Untersuchungen zur Synthese und UV-Absorption von ClClO_2 auf die mögliche Bildung durch die Reaktion von atomarem Chlor mit OCIO in der Gasphase hin [136].

Die Abbildung 4.18 zeigt partielle Photoionenausbeuten von ClO^+ , die bei Raumtemperatur (Abbildung 4.18(a)) bzw. mit einem gekühlten Strömungssystem ($T = 170$ K) (Abbildung 4.18(b)) aufgenommen wurden. Der Einsatz des ClO^+ -Signals wird für $T = 298$ K bei $IE(\text{ClO}) = 10.85 \pm 0.04$ eV beobachtet und wird auf die Photoionisation von neutralen ClO -Radikalen zurückgeführt. In früheren Studien wurde eine Ionisierungsenergie für das ClO -Radikal von $IE(\text{ClO}) = 10.85 \pm 0.05$ eV [54] bzw. $IE(\text{ClO}) = 10.885 \pm 0.016$ eV [137] bestimmt. Dagegen findet man bei $T = 170$ K den Einsatz des ClO^+ -Signals bei $AE(\text{ClO}^+) =$

11.56 ± 0.04 eV. Der Einsatz der ClO^+ -Bildung wird auf die ionische Fragmentation von ClOOCl zurückgeführt:



Für die Bildung von ClO^+ im Schwellenbereich können Beiträge durch die Photoionisation anderer Chloroxide, die sich möglicherweise auch im gekühlten Strömungssystem ($T = 170$ K) bilden, ausgeschlossen werden: Die Photoionisation von OCIO führt erst oberhalb einer Auftrittsenergie von $AE(\text{ClO}^+) = 13.40 \pm 0.04$ eV zur Bildung von ClO^+ durch den Prozess $\text{OCIO} + h\nu \rightarrow \text{O} + \text{ClO}^+ + e^-$ [138]. Die Auftrittsenergie für den Prozess $\text{ClClO}_2 + h\nu \rightarrow \text{ClO}^+ + \text{Cl} + \text{O} + e^-$ berechnet sich zu 14.28 eV [139]. Die Bindungsenergie des ClOClO bezüglich zweier ClO -Radikale beträgt 27 kJ/mol (450 meV) [134]. Daraus berechnet sich die Auftrittsenergie für den Prozess $\text{ClOClO} + h\nu \rightarrow \text{ClO}^+ + \text{ClO}$ zu 11.13 eV, die unterhalb des hier beobachteten Wertes liegt. Beiträge durch die Photoionisation von Cl_2O_3 zum beobachteten Einsatz der ClO^+ -Bildung können ebenfalls ausgeschlossen werden. Die Dissoziationsenergie dieses Moleküls beträgt $D = 0.48$ eV [135]. Damit berechnet sich die Auftrittsenergie für die Bildung von ClO^+ aus Cl_2O_3 zu 11.33 eV [139]. Dies liegt Wert nur ≈ 200 meV unterhalb der in Abbildung 4.18(b) beobachteten Auftrittsenergie für das ClO^+ -Signal. Da Cl_2O_3 jedoch ein stabiles Muttermolekülkation besitzt [53], kann die Bildung von Cl_2O_3 im Strömungssystem durch Photoionisations-Massenspektren kontrolliert werden. Dabei hat sich gezeigt, dass Cl_2O_3^+ unter Bedingungen beobachtet wird, bei denen OCIO im Überschuss gegenüber freien Chlor-Atomen im Strömungssystem vorhanden ist. Es wurden daher Bedingungen gewählt, unter denen kein Cl_2O_3^+ massenspektrometrisch beobachtet wurde, so dass Beiträge zum beobachteten ClO^+ -Signal durch die ionische Fragmentation von Cl_2O_3 ausgeschlossen werden. Höhere Chloroxide (Cl_2O_n mit $n > 3$) liefern ebenfalls keine Beiträge, da deren Auftrittsenergien für die Bildung von ClO^+ jeweils weit oberhalb der hier beobachteten Auftrittsenergie liegt. Aus Untersuchungen der Photoionisation höherer Chloroxide mittels Photoionisations-Massenspektrometrie und Synchrotronstrahlung ist bekannt: $AE(\text{ClO}^+) = 12.28 \pm 0.04$ eV (Cl_2O_4), $AE(\text{ClO}^+) = 14.3 \pm 0.15$ eV (Cl_2O_6), $AE(\text{ClO}^+) = 15.1 \pm 0.1$ eV (Cl_2O_7) [140].

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die bei gekühltem Strömungssystem ($T = 170$ K) beobachteten Kationen Cl_2O_2^+ und ClO^+ auf die Photoionisation von ClOOCl zurückgeführt werden können. Darüber hinaus gibt das beobachtete ClO_2^+ -Signal Hinweise auf die Bildung von ClClO_2 .

4.2.3 Stabilität des ClO-Dimers

Die Photoionisations-Massenspektrometrie ist eine geeignete Methode, um Bindungsenergien von Molekülen zu ermitteln [42, 43, 140]. Das in Abbildung 4.19 dargestellte Energieschema zeigt, dass sich im Falle des ClO-Dimers die Bindungsenergie $D(\text{ClO} - \text{OCl})$ aus der Differenz der Auftrittsenergie $AE(\text{ClO}^+)$ für den Prozess $\text{ClOOCl} + h\nu \rightarrow \text{ClO}^+ + \text{ClO} + e^-$ und der Ionisierungsenergie $IE(\text{ClO})$ des ClO-Radikals bestimmen lässt [42]:

$$D(\text{ClO} - \text{OCl}) = AE(\text{ClO}^+) - IE(\text{ClO}). \quad (4.25)$$

Die Ionisierungsenergie des ClO-Radikals wurde zuvor bei $T = 298$ K ermittelt und beträgt $IE(\text{ClO}) = 10.85 \pm 0.04$ eV (siehe Abschnitt 4.2.2). Mit gekühltem Strömungssystem ($T = 170$ K), ansonsten jedoch unveränderten experimentellen Bedingungen, wurde die Auftrittsenergie von ClO^+ aus ClOOCl zu $AE(\text{ClO}^+) = 11.56 \pm 0.04$ eV bestimmt (siehe Abschnitt 4.2.2). Der Wert der Auftrittsenergie von ClO^+ aus ClOOCl bei $T = 170$ K kann auf den Wert

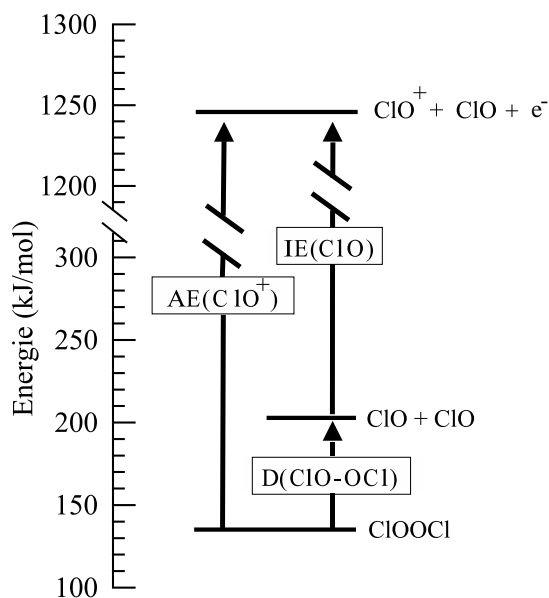


Abbildung 4.19: Energieschema zur Bestimmung der Bindungsenergie $D(\text{ClO-OCl})$ des ClO-Dimers. Die Differenz aus der Auftrittsenergie $AE(\text{ClO}^+)$ für den Prozess $\text{ClOOCl} + h\nu \rightarrow \text{ClO}^+ + \text{ClO} + e^-$ und der Ionisierungsenergie $IE(\text{ClO})$ des ClO-Radikals entspricht der Bindungsenergie $D(\text{ClO-OCl})$. Dabei wird die stationäre Elektronenkonvention zugrunde gelegt [42].

für $T = 298$ K umgerechnet werden, indem man die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität des ClOOCl und des ClO-Radikals berücksichtigt [42]:

$$AE^{298}(\text{ClO}^+) = AE^{170}(\text{ClO}^+) - \int_{170}^{298} C_p(\text{ClOOCl})dT + \frac{5}{2}R(298 \text{ K} - 170 \text{ K}). \quad (4.26)$$

Hierbei wird die stationäre Elektronenkonvention zugrunde gelegt, die davon ausgeht, dass das emittierte Photoelektron an der Schwelle keine kinetische Energie besitzt [42]. Die Wärmekapazität C_p des ClOOCl ist als Funktion der Temperatur aus der Literatur bekannt [141]. Damit ergibt sich aus den Gleichungen 4.25 und 4.26 eine Bindungsenergie des ClO-Dimers von

$$D^{298}(\text{ClO} - \text{OCl}) = 63.6 \pm 4.0 \text{ kJ/mol} \quad (4.27)$$

bei $T = 298$ K. Dieser Wert ist mit $5.4\text{-}18$ kJ/mol deutlich geringer im Vergleich zu den Resultaten früherer experimenteller Studien [7, 131, 132], die in Tabelle 4.3 zusammengestellt sind. Darüber hinaus sind in Tabelle 4.3 Ergebnisse theoretischer Untersuchungen [118, 142] aufgeführt, die innerhalb der Fehlergrenzen mit der hier experimentell ermittelten Bindungsenergie übereinstimmen. Im Gegensatz zu den früheren experimentellen Ansätzen [7, 131, 132] werden bei dem hier gewählten Ansatz keine externen Referenzwerte für die Kalibrierung, wie z. B. die Photoabsorptionsquerschnitte von ClO oder Cl₂O₂, benötigt.

Die Bindungsenergie $D^{298}(\text{ClO} - \text{OCl})$ kann auf eine für die Stratosphäre relevante Temperatur umgerechnet werden, indem man die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität des ClOOCl und des ClO-Radikals berücksichtigt [141]. Damit erhält man z. B. $D^{190}(\text{ClO} - \text{OCl}) = 67.9 \pm 4.0$ kJ/mol bei $T = 190$ K. Mögliche Konsequenzen der hier ermittelten geringeren Bindungsenergie des ClO-Dimers für die Stratosphäre werden in Abschnitt 4.2.5 diskutiert.

Tabelle 4.3: Resultate experimenteller [7, 131, 132] und theoretischer Studien [118, 142] für die Bindungsenergie $D^{298}(\text{ClO} - \text{OCl})$ des ClOOCl bei $T = 298$ K.

Referenz	$D^{298}(\text{ClO} - \text{OCl})$ (kJ/mol)
Basco und Hunt (1979) [131]	69 ± 3
Cox und Hayman (1988) [7]	72.5 ± 3
Nickolaisen et al. (1994) [132]	81.6 ± 2.9
Lee et al.(1992) [118]	62.3
Fängström et al. (1998) [142]	60.6

4.2.4 Photolyse des ClO-Dimers im UV-Bereich

Die Abbildung 4.20 zeigt eine Serie von Photolyse-Massenspektren des ClO-Radikals und des ClO-Dimers nach Anregung bei $\lambda = 250$ nm. Die Photoionisation der neutralen Photolyseprodukte und der nicht umgesetzten Muttermoleküle wurde bei $E = 13.45$ eV (Abbildung 4.20(a) und (b)) und bei $E = 11.43$ eV (Abbildung 4.20(c)) durchgeführt.

Das Photolyse-Massenspektrum in Abbildung 4.20(a) wurde bei $T = 298$ K aufgenommen und zeigt das Resultat der Photolyse von ClO, die bereits in Abschnitt 4.1.2 ausführlich diskutiert wurde: Die Anregung von ClO bei $\lambda = 250$ nm führt durch die direkte Dissoziation im Bereich des $A(^2\Pi)$ -Kontinuums zu den Photoprodukten $\text{Cl}(^2\text{P})$ und $\text{O}(^1\text{D})$, die aufgrund

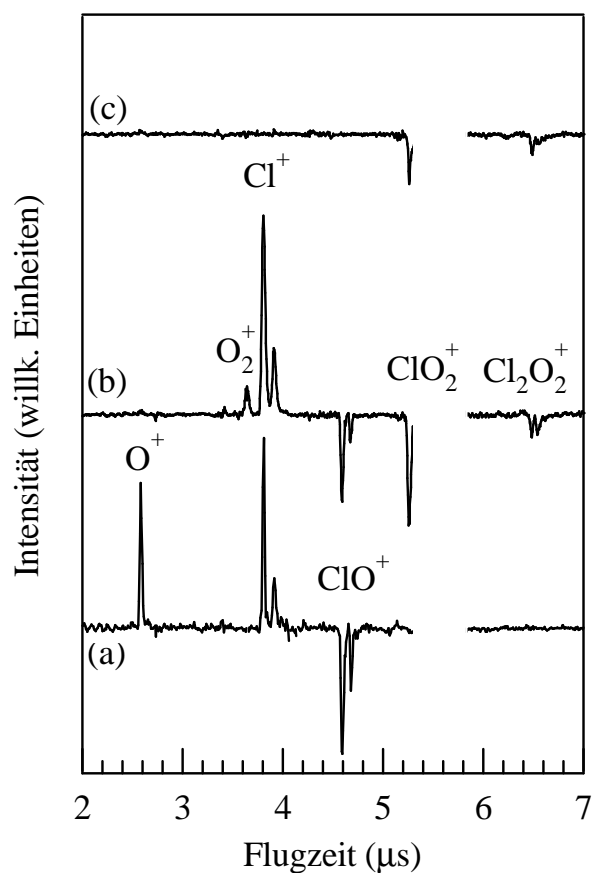
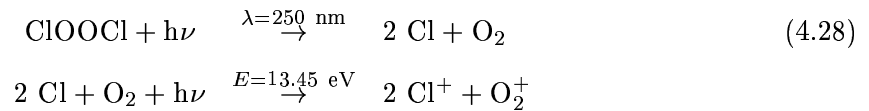


Abbildung 4.20: Photolyse-Massenspektren des ClO-Radikals (a) und des ClO-Dimers ((b) und (c)) bei $\lambda = 250$ nm. Experimentelle Bedingungen: (a) $T = 298$ K, $E = 13.45$ eV; (b) $T = 170$ K, $E = 13.45$ eV; (c) $T = 170$ K, $E = 11.43$ eV.

der nachfolgenden Photoionisation bei $E = 13.45$ eV als intensive Cl^+ - und O^+ -Signale im Photolyse-Massenspektrum auftreten. Der photolytische Abbau von ClO wird durch ein negatives ClO^+ -Signal im Photolyse-Massenspektrum angezeigt.

Dagegen treten signifikante Unterschiede im Photolyse-Massenspektrum 4.20(b) auf, das bei gekühltem Strömungssystem ($T = 170$ K) aufgenommen wurde. Es zeigt im Gegensatz zum Photolyse-Massenspektrum 4.20(a) kein O^+ -Signal, so dass die Photolyse von ClO-Radikalen hier keinen Beitrag zu den beobachteten Produkt-Kationen-Signalen liefert. Die Kombination der ClO-Radikale zum ClO-Dimer verläuft im Strömungssystem bei $T = 170$ K nahezu vollständig. Dies unterstreicht die Ergebnisse, die bei den Untersuchungen zur Photoionisation des ClO-Dimers (siehe Abschnitt 4.2.3) erzielt werden konnten. In den Untersuchungen wurde das bei gekühltem Strömungssystem beobachtete ClO^+ -Signal auf die ionische Fragmentation von ClOOC l zurückgeführt und kein Beitrag durch die Photoionisation von ClO-Radikals festgestellt. Daher werden die im Photolyse-Massenspektrum 4.20(b) beobachteten Photoprodukt-Kationen der Photolyse von Cl_2O_2 zugeordnet.

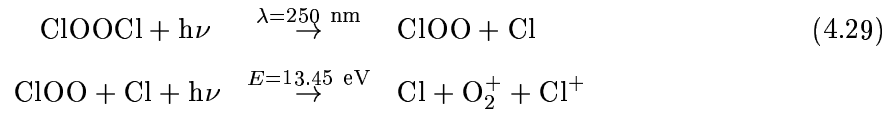
Das Photolyse-Massenspektrum 4.20(b) wird durch ein intensives Cl^+ -Signal dominiert. Daneben wird ein schwaches O_2^+ -Signal beobachtet. Ein Beitrag durch die Photolyse von molekularem Chlor, das bei der Synthese des ClO-Dimers in der Probe verbleibt, kann bei $\lambda = 250$ nm ausgeschlossen werden, da der Photoabsorptionsquerschnitt für Cl_2 ($\sigma_{\text{Cl}_2}^{\text{Abs}} \approx 4 \cdot 10^{-4}$ Mb [111]) hier ausreichend gering ist. Die beobachteten Produkt-Kationen lassen sich durch den Photolysekanal 4.22, dessen neutrale Photoprodukte nachfolgend photoionisiert werden, erklären:



Beim Auftreten dieses Anregungs-Nachweis-Schritts wird für die Produkt-Kationen Cl^+ und O_2^+ ein Intensitätsverhältnis von $I_{\text{Cl}^+}/I_{\text{O}_2^+} = 8 \pm 2$ im Photolyse-Massenspektrum erwartet. Dieser Wert ergibt sich aus dem Verhältnis der Photoionisationsquerschnitte von Cl (siehe Abbildung 4.11, Abschnitt 4.1.3) und O_2 [68], dessen Wert $\sigma_{\text{Cl}}^I/\sigma_{\text{O}_2}^I \approx 4 \pm 1$ bei $E = 13.45$ eV beträgt. Weiterhin muss berücksichtigt werden, dass die neutrale Dissoziation von ClOOC l in diesem Fall zu zwei Chlor-Atomen und einem Sauerstoff-Molekül führt. Experimentell wird aus dem Photolyse-Massenspektrum 4.20(b) ein Intensitätsverhältnis von $I_{\text{Cl}^+}/I_{\text{O}_2^+} = 9.6 \pm 1.4$ ermittelt, das um 20 % erhöht ist gegenüber dem theoretisch für den Anregungs-Nachweis-Schritt 4.28 zu erwartenden Intensitätsverhältnis.

Die Untersuchungen zur Photoionisation des Cl_2O_2 (Abschnitt 4.2.2) haben Hinweise darauf gegeben, dass neben dem dominierenden $\text{ClOOC}l$ die Reaktion von Cl und $\text{OC}l\text{O}$ im gekühlten Strömungssystem auch zur Bildung von ClClO_2 führt. Der Photoabsorptionsquerschnitt des ClClO_2 ($\sigma_{\text{ClClO}_2}^{\text{Abs}} = 11 \text{ Mb}$ [136]) ist bei $\lambda = 250 \text{ nm}$ mit dem des Dichlorperoxids ($\sigma_{\text{ClOOC}l}^{\text{Abs}} = 7 \text{ Mb}$ [120]) vergleichbar. Für die Photolyse des Chlorylchlorids werden die Photoprodukte $\text{Cl} + \text{OC}l\text{O}$ erwartet, die durch Photoionisation bei $E = 13.45 \text{ eV}$ als Cl^+ ($IE(\text{Cl}) = 12.96764 \text{ eV}$ [67]) bzw. $\text{OC}l\text{O}^+$ ($IE(\text{OC}l\text{O}) = 10.33 \pm 0.02 \text{ eV}$ [53]) nachgewiesen werden können. Ein Anteil des ClClO_2 von $\approx 20 \%$ an der untersuchten Cl_2O_2 -Probe kann das erhöhte Intensitätsverhältnis $I_{\text{Cl}^+}/I_{\text{O}_2^+}$, das experimentell gefunden wurde, erklären, da die Photolyse von ClClO_2 und anschließende Photoionisation von Cl und $\text{OC}l\text{O}$ nur zum Cl^+ -Signal und nicht zum O_2^+ -Signal beiträgt. Das in Abbildung 4.20(b) zu beobachtende ClO_2^+ -Signal wird durch zwei Prozesse beeinflusst: Die Photolyse von ClClO_2 führt zu einer Abnahme. Die Photolyse von ClClO_2 zu $\text{Cl} + \text{OC}l\text{O}$ mit anschließender Photoionisation der Photoprodukte liefert einen positiven Beitrag. Dieses Signal zeigt daher die Photolyse von ClClO_2 an.

Neben der Photodissoziation von $\text{ClOOC}l$ zu $2\text{Cl} + \text{O}_2$ ist bei $\lambda = 250 \text{ nm}$ auch der Photolysekanal 4.21 energetisch möglich. Dessen Photolyseprodukte werden bei $E = 13.45 \text{ eV}$ als O_2^+ und Cl^+ nachgewiesen:



Für das ClOO wird kein stabiles Kationen erwartet, sondern die Fragmentation von ClOO^+ zu $\text{Cl} + \text{O}_2^+$. Dabei verbleibt nach der Regel von Stevenson [143] die positive Ladung auf dem O_2 , da die Ionisierungsenergie des O_2 ($IE = 12.0697 \pm 0.0002 \text{ eV}$ [139]) geringer ist als die des atomaren Chlors ($IE = 12.96764 \text{ eV}$ [67]). Aufgrund der schwachen Cl-O -Bindung des ClOO ($D_0 \approx 20 \text{ kJ/mol}$ [5]) wird für eine Anregungswellenlänge von $\lambda = 250 \text{ nm}$ (480 kJ/mol) ein sekundärer Zerfall in $\text{Cl} + \text{O}_2$ erwartet, da die für den Photolysekanal 4.21 zur Verfügung stehende Überschussenergie (390 kJ/mol) die Dissoziationsenergie des ClOO im Grundzustand $\tilde{X}(^1A_1)$ weit überschreitet. Untersuchungen zur Photodissoziationsdynamik zeigen, dass dieser Prozess auf einer Femtosekunden-Zeitskala ablaufen sollte [10, 144], so dass die Dissoziationsprodukte des ClOO mit diesem Anregungs-Nachweis-Experiment nachgewiesen werden können. Der Photodissoziationskanal 4.21 wird nicht weiter berücksichtigt,

da das Intensitätsverhältnis $I_{\text{Cl}^+}/I_{\text{O}_2^+}$ durch den Anregungs-Schritt-Nachweis 4.28 sowie die Photolyse von ClClO_2 erklärt werden kann. Zudem zeigen theoretische Untersuchungen zur Photodissoziation von ClOOCCl , dass der Photolysekanal 4.21 bei $\lambda = 250$ nm nicht von Bedeutung ist.

In Verbindung mit der Bildung der neutralen Photoprodukte $\text{Cl} + \text{O}_2$ wird eine Abnahme des Cl_2O_2^+ -Signals beobachtet. Die Abnahme ergibt sich aus der Photolyse des ClOOCCl . Die Bildung von neutralen ClO-Radikalen durch den Photolyse-Kanal 4.20 kann aus dem Photolyse-Massenspektrum 4.20(b) nicht abgeleitet werden, da das ClO^+ -Signal sowohl Beiträge durch die ionische Fragmentation von ClOOCCl^+ als auch durch die Photoionisation von naszenten ClO-Radikalen beinhaltet. Die beobachtete Abnahme des ClO^+ -Signals zeigt zunächst, ebenso wie die Abnahme des Cl_2O_2^+ -Signals, den photolytischen Abbau des Muttermoleküls an. Die Auftretensenergie von ClO^+ aus ClOOCCl wurde in Abschnitt 4.2.2 zu $AE(\text{ClO}^+) = 11.56 \pm 0.04$ eV bestimmt, während die Ionisierungsenergie des ClO-Radikals $IE(\text{ClO}) = 10.85 \pm 0.05$ eV beträgt [54]. Es wurde daher die Vakuum-UV-Photonenenergie auf $E = 11.43$ eV herabgesetzt, so dass die ionische Fragmentation von ClOOCCl nicht auftreten kann und nur neutral gebildete ClO-Radikale bei einem relativ hohen Photoionisationsquerschnitt von ≈ 20 Mb photoionisiert werden (siehe Abbildung 4.18). Die Abbildung 4.20(c) zeigt das Photolyse-Massenspektrum nach Anregung bei $\lambda = 250$ nm und Photoionisation bei $E = 11.43$ eV. Die Abnahme des Cl_2O_2^+ -Signals zeigt die Photolyse des Muttermoleküls an. Dagegen wird kein ClO^+ -Signal beobachtet. Dies zeigt eindeutig dass die Photolyse des ClO-Dimers bei $\lambda = 250$ nm nicht über den Photolysekanal $\text{ClOOC}\text{Cl} + h\nu \rightarrow 2 \text{ClO}$ verläuft. Unter Berücksichtigung der Photoionisationsquerschnitte von $\text{Cl}(^2\text{P})$ und ClO (siehe Abschnitt 4.1.3) wird für den Produktkanal $\text{ClO} + \text{ClO}$ eine Nachweisgrenze von 0.03 abgeleitet, so dass sich für den Photolysekanal $2 \text{Cl} + \text{O}_2$ bei $\lambda = 250$ nm eine primäre Quantenausbeute von $\phi(2 \text{Cl} + \text{O}_2) > 0.97$ ergibt.

Die Untersuchungen zur Photolyse des ClO-Dimers wurden auf den Bereich des aktinischen Flusses der unteren Stratosphäre ausgedehnt und die Photolyse des ClO-Dimers bei $\lambda = 308$ nm durchgeführt. Die Abbildung 4.21 zeigt Photolyse-Massenspektren, die durch Photoionisation der neutralen Photolyseprodukte bei $E = 13.45$ eV (Abbildung 4.21(a)) bzw. $E = 11.43$ eV (Abbildung 4.21(b)) aufgenommen wurden. Da der Photoabsorptionsquerschnitt von Cl_2 bei $\lambda = 308$ nm dem des ClO-Dimers vergleichbar ist [111,120], mussten Beiträge zum Cl^+ -Signal durch die Photolyse von Cl_2 berücksichtigt werden. Dies erfolgte

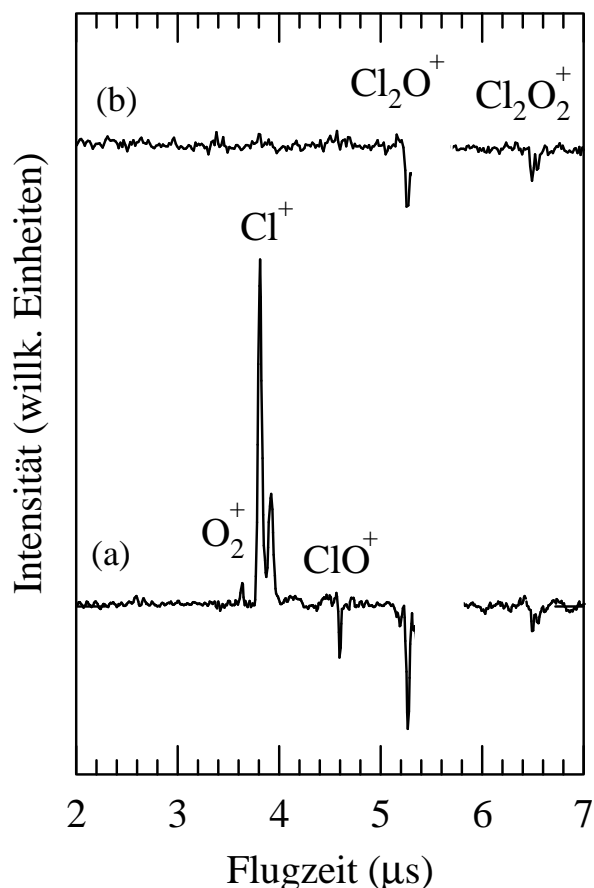


Abbildung 4.21: Photolyse-Massenspektren von Cl_2O_2 nach Anregung bei $\lambda = 308$ nm. Experimentelle Bedingungen: (a) $T = 170$ K, $E = 13.45$ eV; (b) $T = 170$ K, $E = 11.43$ eV.

durch Photolyse-Massenspektren für das Cl_2 bei $\lambda = 308$ nm (siehe Abbildung 4.12), die anhand der beobachteten Abnahme des Cl_2^+ skaliert von dem Photolyse-Massenspektrum des $\text{Cl}_2\text{O}_2/\text{Cl}_2$ -Gemisches abgezogen wurden, so dass das in Abbildung 4.21(a) dargestellte Photolyse-Massenspektrum keine Beiträge durch die Photolyse von Cl_2 mehr beinhaltet.

Das Photolyse-Massenspektrum 4.21(a) liefert dasselbe Resultat wie das entsprechende Spektrum des ClO-Dimers nach Anregung bei $\lambda = 250$ nm (Abbildung 4.20(b)). Das beobachtete Cl^+ -Signal zeigt, dass nach Anregung bei $\lambda = 308$ nm der Zerfallskanal 4.22 die Photolyse des ClOOCl dominiert. Neben dem intensiven Cl^+ -Signal tritt ein schwaches O_2^+ -Signal auf. Aus dem Photolyse-Massenspektrum (a) in Abbildung 4.21 wird ein Signalverhältnis für die Produkt-Kationen von $I(\text{Cl}^+)/I(\text{O}_2) = 36 \pm 4$ abgeleitet, das wesentlich größer ist als das entsprechende Verhältnis bei $\lambda = 250$ nm. Dies lässt sich dadurch erklären, dass hier neben

der Photolyse des ClOOCl auch die Photolyse des ClClO₂ verstärkt auftritt. Da der Photoabsorptionsquerschnitt für das ClClO₂ bei $\lambda = 308$ nm mit ≈ 13.5 Mb [136] um ein Faktor 30 größer ist als der Photoabsorptionsquerschnitt für ClOOCl (≈ 0.45 Mb [120]), wird ein stärkerer Beitrag durch die Photolyse des ClClO₂ und anschließender Photoionisation der Photoprodukte zum Cl⁺-Signal erwartet. Das Intensitätsverhältnis lässt sich auch hier durch einen Anteil des ClClO₂ von ≈ 20 % an der untersuchten Cl₂O₂-Probe erklären.

Um den konkurrierenden Photolysekanal 4.20 des ClOOCl bei $\lambda = 308$ nm nachweisen zu können, wurde die Vakuum-UV-Photonenenergie auf $E = 11.43$ eV herabgesetzt, so dass aus einem ClO⁺-Signal die Bildung von ClO-Radikalen abgeleitet werden kann. Das Photolyse-Massenspektrum 4.21(b) zeigt kein ClO⁺-Signal, so dass nach der Anregung von ClOOCl bei $\lambda = 308$ nm ausschließlich der Photolysekanal 4.21 nachgewiesen wird.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass bei der Photolyse von ClOOCl durch Anregung im UV-Bereich ($\lambda = 250$ nm, 308 nm) ausschließlich der Photolysekanal $2 \text{ Cl} + \text{O}_2$ nachgewiesen wurde. Im Gegensatz zu einer früheren Studie wurde der konkurrierende Photolysekanal $\text{ClO} + \text{ClO}$ nicht detektiert [10]. Aus einer oberen Nachweisgrenze von $\phi(2 \text{ ClO}) < 0.03$ für den Photoproduktkanal $\text{ClO} + \text{ClO}$ ergibt sich eine Quantenausbeute von $\phi(2 \text{ Cl} + \text{O}_2) > 0.97$ für den Photolysekanal $2 \text{ Cl} + \text{O}_2$. Diese Ergebnisse sind nicht durch die Photolyse des ClClO₂ beeinträchtigt, dessen Anteil an der untersuchten Cl₂O₂-Probe zu ≈ 20 % abgeschätzt wurde.

4.2.5 Diskussion von atmosphärischen Implikationen

Im Vorhergehenden wurden Experimente vorgestellt, in denen neben der Photolyse auch die Stabilität des ClO-Dimers untersucht wurde. Dabei wurde für die Bindungsenergie des ClO-Dimers ein Wert von $D^{190}(\text{ClO} - \text{OCl}) = 67.9 \pm 4.0$ kJ/mol bei $T = 190$ K ermittelt, der kleiner ist als die für Modellrechnungen empfohlenen Werte [57]. Die sich daraus ergebenden Konsequenzen für die Modellierung stratosphärischer Vorgänge werden im Folgenden am Beispiel des ClO-Mischungsverhältnisses diskutiert.

Aus der geringeren Bindungsenergie $D(\text{ClO-OCl})$ des ClO-Dimers ergibt sich auch für die Gleichgewichtskonstante $K_{eq}(T)$ der Dimerbildungsreaktion 4.15 ein kleinerer Wert. $K_{eq}(T)$ kann berechnet werden aus der Reaktionsenthalpie $\Delta H_R^\circ(T)$ und der Entropieänderung $\Delta S_R^\circ(T)$

der Reaktion 4.15 mit Hilfe der Gleichung [145]

$$K_{eq}(T) = RT \exp \left(\frac{\Delta S_R^\circ(T)}{R} - \frac{\Delta H_R^\circ(T)}{RT} \right). \quad (4.30)$$

Die Reaktionsenthalpie $\Delta H_R^\circ(T)$ wird unter Berücksichtigung der inneren Energie des ClO-Dimers aus der experimentell ermittelten Bindungsenergie des ClO-Dimers (Abschnitt 4.2.3) bestimmt. Die Entropieänderung $\Delta S_R^\circ(T)$ kann aus den bekannten molekularen Konstanten für das ClO-Dimer und das ClO-Radikal berechnet werden [56, 141]. Dabei ergibt sich zum Beispiel mit $\Delta H_R^\circ(190) = 67.9 \pm 4.0$ kJ/mol und $\Delta S_R^\circ(190) = 144.99$ J/(mol K) eine Gleichgewichtskonstante von $K_{eq}(190) = 3.14 \cdot 10^{-9} \frac{3.95 \cdot 10^{-8}}{2.49 \cdot 10^{-10}} \text{ cm}^3/\text{Molekül}$ bei $T = 190$ K. Die Fehlergrenzen von K_{eq} resultieren aus dem Fehler von $\Delta H_R^\circ(T)$, der ± 4 kJ/mol beträgt.

In Abbildung 4.22 ist die Gleichgewichtskonstante über einen größeren Temperaturbereich in einer van't Hoff Darstellung aufgetragen, wobei der Zusammenhang $K_p[\text{atm}] = K_{eq}(T)/RT$ genutzt wurde. Zum Vergleich sind in Abbildung 4.22 Werte der Gleichgewichtskonstante dargestellt, die in früheren Laborstudien [7, 132] bzw. aus *in situ* gemessenen ClO-Mischungsverhältnissen bestimmt wurden [123, 124]. Pierson et al. fanden, dass die aktuell empfohlenen Werte für K_p zu groß sind, um in Modellrechnungen eine Übereinstimmung mit *in situ* gemessenen ClO-Mischungsverhältnissen erzielen zu können [123]. Sie ermittelten eine Gleichgewichtskonstante, deren Wert bei $T = 200$ K um mindestens einen Faktor drei kleiner ist. In einer kürzlich publizierten Studie berichteten Avallone und Toohey über *in situ* Messungen von ClO mit einem Höhenflugzeug und ermittelten eine Gleichgewichtskonstante von $K_{eq}(T) = 1.99 \cdot 10^{-30} T \exp(8854/T) \text{ cm}^3/\text{Molekül}$ ($185 \text{ K} \leq T \leq 210 \text{ K}$), um die beobachteten ClO-Mischungsverhältnisse reproduzieren zu können [124]. Die Abbildung 4.22 zeigt, dass die in dieser Arbeit ermittelten Werte für K_p kleiner sind als die Werte, die in früheren Labor- bzw. Feldstudien [7, 123, 124, 132] ermittelt wurden bzw. die aktuell für Modellrechnungen empfohlen werden [57].

Um aus der neu bestimmten Gleichgewichtskonstante quantitative Folgerungen ableiten zu können, wurden am Institut für stratosphärische Chemie des Forschungszentrums Jülich Modellsimulationen durchgeführt und ClO-Mischungsverhältnisse berechnet [146]. Für die Rechnungen wurden das CLaMS-Modell (*Chemical Lagrangian Model of the Stratosphere*) eingesetzt, das ausführlich in den Referenzen [147, 148] beschrieben wird. Die Modellrechnungen basieren auf einer Studie, die von Vogel et al. für den arktischen Winter 1999/2000 durchgeführt wurde und in der die aktuell empfohlenen Werte für die Gleichgewichtskonstante benutzt wurden [130]. Für die hier vorgestellten Modellrechnungen wurde die in dieser Arbeit ermittelte

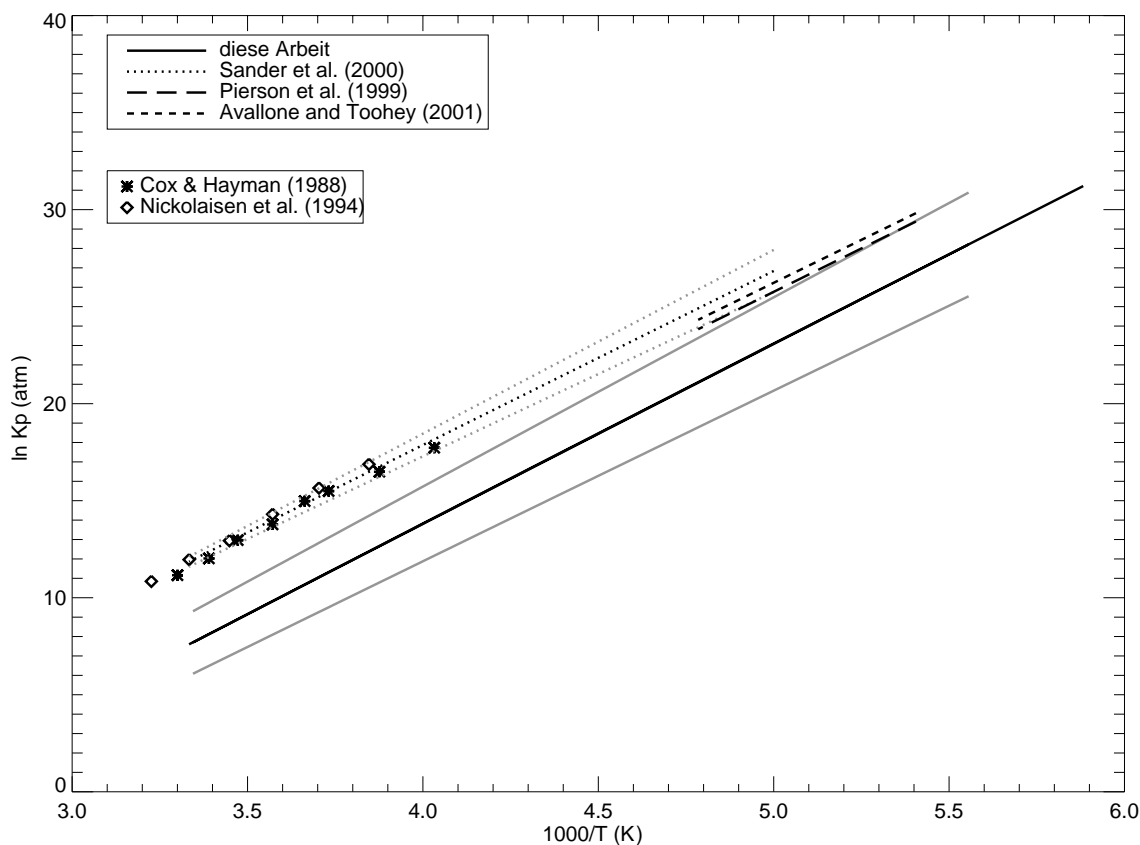


Abbildung 4.22: Van't Hoff Darstellung der Gleichgewichtskonstante für die Dimerbildungsreaktion $2 \text{ClO} \rightleftharpoons \text{ClOCl}$ [146]. Resultate dieser Arbeit werden mit Ergebnissen anderer Laborstudien (Cox und Hayman (1988) [7]; Nickolaisen et al. (1994) [132]) verglichen. Desweiteren sind Werte für K_p aufgeführt, die aus *in situ* gemessenen ClO-Mischungsverhältnissen abgeleitet wurden (Pierson et al. (1999) [123]; Avallone und Toohey (2001) [124]) und die aktuell für Modellrechnungen empfohlen werden (Sander et al. (2000) [57]). Die oberen und unteren Grenzen der im Rahmen dieser Arbeit abgeleiteten Gleichgewichtskonstante sind grau dargestellt. Siehe Legende und Text für weitere Einzelheiten.

Gleichgewichtskonstante parameterisiert durch den Ausdruck $K_{eq}[\text{cm}^3 \text{Molekül}^{-1}] = A \exp(B/T)$ ($180 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$) [57] mit den Parametern $A = 6.43 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^3/\text{Molekül}$ und $B = 9048.5 \text{ K}$. Um die untere und die obere Fehlergrenze der Gleichgewichtskonstante zu berücksichtigen, wurden weitere Modellrechnungen mit $B = 8567.4 \text{ K}$ bzw. $B = 9529.6 \text{ K}$ durchgeführt.

Die Ergebnisse der Modellrechnungen werden in Abbildung 4.23 mit *in situ* gemessenen ClO-Mischungsverhältnissen verglichen [130]. Die Messungen wurden im arktischen Winter

1999/2000 an Bord eines Ballons durchgeführt, der am 27. Januar und am 1. März 2000 von Esrange (67.5 °N, 21.0 °O) nahe Kiruna (Schweden) während Sonnenaufgang bzw. Sonnenuntergang gestartet wurde.

Die Abbildung 4.23 zeigt die simulierten ClO-Mischungsverhältnisse für Sonnenzenitwinkel (SZA) von 96° bis 102°, Dieser Bereich wurde gewählt, da die thermische Gleichgewichtsverteilung zwischen ClO und ClOCl hier nahezu nicht durch die Photolyse des ClO-Dimers beeinflusst wird. Daher kann hier der Einfluss der Gleichgewichtskonstante untersucht werden, falls das ClO-Dimer-Gleichgewicht in der Stratosphäre nicht noch durch andere Prozesse gestört wird. Die Abbildung 4.23 zeigt deutlich, dass die simulierten ClO-Mischungsverhältnisse bis zu einem Faktor 6 größer sind als die *in situ* gemessenen ClO-Mischungsverhältnisse, wenn die im Rahmen dieser Arbeit ermittelte Gleichgewichtskonstante benutzt wird. Modellrechnungen, in denen die untere Fehlergrenze von K_p benutzt wird, führt zu noch größeren Abweichungen. Dagegen liegen die Ergebnisse der Modellrechnungen mit der oberen Fehlergrenze von K_p nahe bei den Werten der *in situ* Messungen. Eine gute Übereinstimmung zwischen den simulierten ClO-Mischungsverhältnissen und den Ergebnissen der *in situ* Messungen wurde für Sonnenzenitwinkel $< 96^\circ$ festgestellt (ohne Abbildung), bei denen die Photolyse verstärkt auftritt und die Gleichgewichtskonstante für die Dimerbildungsreaktion einen geringeren Einfluss auf das ClO-Mischungsverhältnis hat [146].

Zusammenfassend kann festgestellt, dass die Simulationsrechnungen mit der in dieser Arbeit bestimmten Gleichgewichtskonstante K_p zu höheren ClO-Mischungsverhältnissen führen als die, die in der Stratosphäre gemessen wurden [130]. Die Untersuchung weiterer Prozesse, die die Verteilung von ClO in der polaren Stratosphäre beeinflussen können, ist daher notwendig. Darüber hinaus zeigt sich, dass der Wert der Bindungsenergie des ClO-Dimers einen starken Einfluss auf die simulierten ClO-Mischungsverhältnisse hat.

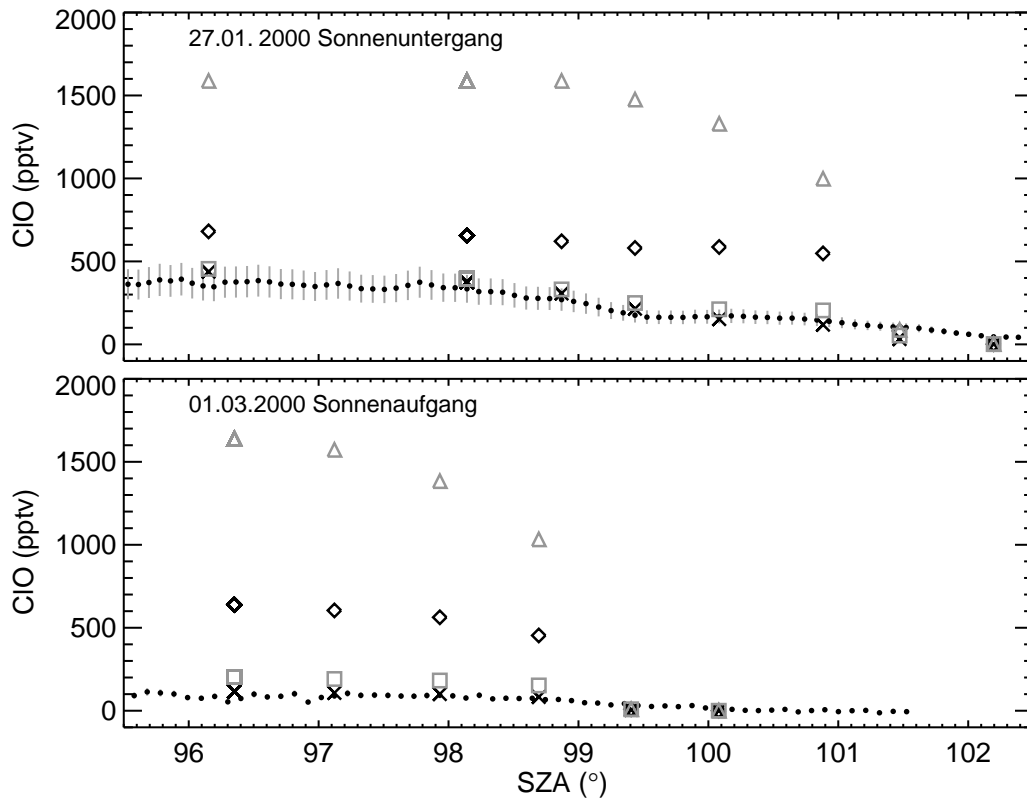


Abbildung 4.23: ClO-Mischungsverhältnisse als Funktion des Sonnenzenitwinkels (SZA) am 27. Januar 2000 (obere Abbildung) und am 1. März 2000 (untere Abbildung). Es werden *in situ* gemessene ClO-Mischungsverhältnisse [130] (Punkte) mit Resultaten aus Simulationsrechnungen [130, 146] verglichen. Die Simulationen wurden durchgeführt mit verschiedenen Werten für die Gleichgewichtskonstante K_{eq} der Reaktion $2 \text{ ClO} \rightleftharpoons \text{ClOCl}$: aktuell empfohlene Werte für K_{eq} [57] (Kreuze); im Rahmen dieser Arbeit bestimmte Werte für K_{eq} (Rauten) und deren Fehlergrenzen (Quadrate und Dreiecke). Nähere Einzelheiten siehe Text.

4.3 Photofragmentation von Nitrylchlorid im Vakuum-UV- und UV-Bereich

Nitrylchlorid (ClNO_2) ist ein atmosphärisches Spurengas, dessen Existenz sowohl für die Troposphäre als auch für die Stratosphäre diskutiert wird [17, 60, 149, 150]. In der Troposphäre stellt die Reaktion von Distickstoffpentoxid (N_2O_5) mit Seesalz-Aerosolen eine wesentliche Quelle von ClNO_2 in maritimen Regionen dar [151–154]. Für die Stratosphäre wird die Bildung von ClNO_2 durch die Reaktion von N_2O_5 mit Chlorwasserstoff (HCl) an Eisoberflächen angenommen [60]. Aufgrund des relativ hohen Photoabsorptionsquerschnitts von ClNO_2 im Bereich des aktinischen Flusses ($\lambda > 290$ nm) der unteren Atmosphäre wird ein photolytischer Abbau dieses Spurengases innerhalb einer Stunde nach Sonnenaufgang erwartet [17]. Der Photoabsorptionsquerschnitt von ClNO_2 im ultravioletten Spektralbereich ($185 \text{ nm} \leq \lambda \leq 400 \text{ nm}$) ist durch unstrukturierte Banden gekennzeichnet (siehe Abbildung 4.24), wobei ein intensives Maximum bei $\lambda \approx 220$ nm und ein weiteres, wesentlich schwächer ausgeprägtes Maximum bei $\lambda \approx 310$ nm auftritt [14, 15, 155]. Für die Photolyse

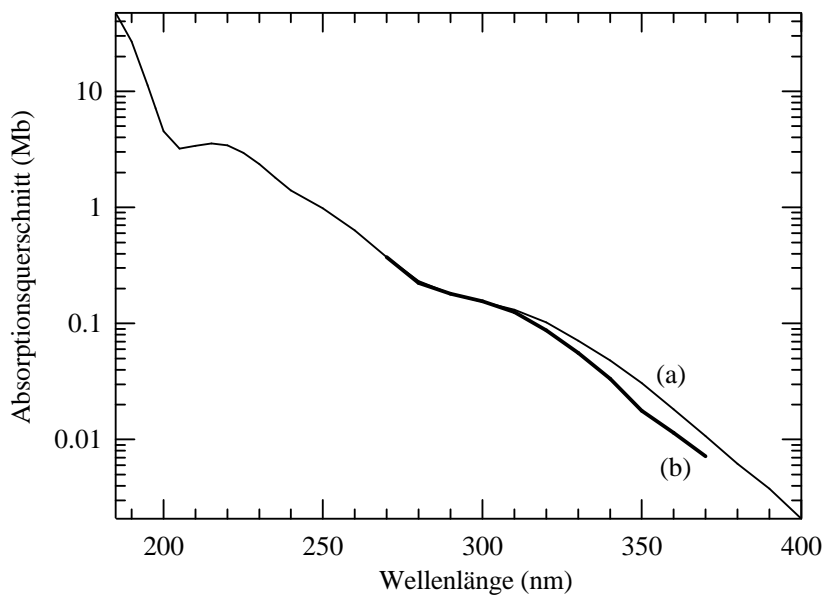
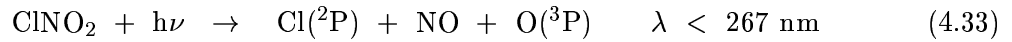


Abbildung 4.24: Photoabsorptionsquerschnitt von ClNO_2 bei $T = 298$ K, der in verschiedenen Studien bestimmt worden ist: (a) Illies und Takacs [155], (b) Nelson und Johnston [14]. Die Resultate weichen im Wellenlängenbereich $\lambda > 310$ nm erheblich voneinander ab.

4.3 Photofragmentation von Nitrylchlorid im Vakuum-UV- und UV-Bereich 105

von ClNO_2 durch Anregung im UV-Bereich werden die folgenden konkurrierenden Photolysekanäle diskutiert [155]:



Die angegebenen Grenzwellenlängen liegen für die Photolyseprozesse 4.31 und 4.32 im Bereich des aktinischen Flusses der unteren Strato- bzw. Troposphäre.

Frühe Untersuchungen zur Photolyse des ClNO_2 wurden von Johnston und Mitarbeitern bei $\lambda = 350 \text{ nm}$ durchgeführt [14]. Dabei erfolgte die Detektion von photolytisch freigesetzten $\text{Cl}(^2\text{P})$ - und $\text{O}(^3\text{P})$ -Atomen mit Hilfe der Resonanz-Fluoreszenz-Technik. Für die Photodissoziation von ClNO_2 in $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NO}_2$ wurde eine Quantenausbeute von $\phi(\text{Cl}) = 0.93 \pm 0.15$ ermittelt. Dagegen konnte für den konkurrierenden Photolysekanal $\text{ClNO} + \text{O}(^3\text{P})$ nur eine obere Grenze von $\phi(\text{O}) < 0.02$ angegeben werden. In diesem Zusammenhang wurde darauf hingewiesen, dass die ermittelte Quantenausbeute für die Freisetzung des atomaren Sauerstoffs als eine obere Grenze zu betrachten ist, da eine Verunreinigung der untersuchten Probe durch NO_2 nicht vollständig ausgeschlossen werden konnte und die Photolyse von NO_2 das detektierte Sauerstoff-Signal ebenfalls erklären könnte [14]. Die Bestimmung der Quantenausbeuten erfolgte in Referenz [14] durch Bezugnahme auf den Photoabsorptionsquerschnitt von ClNO_2 , dessen absolute Werte auf der Grundlage von vorliegenden Ergebnissen [14, 155] bei $\lambda = 350 \text{ nm}$ um einen Faktor ≈ 1.7 (siehe Abbildung 4.24) voneinander abweichen. In einer späteren Studie von Johnston et al. zur Photolyse bei $\lambda = 248 \text{ nm}$ wurde neben der Freisetzung von $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NO}_2$ auch der Photolysekanal 4.33 mit einem Anteil von 20 % nachgewiesen [16]. Darüber hinaus wurde der Photolysekanal 4.32 mit Hilfe der Photofragment-Translationsenergie-Spektroskopie mit einer geringen Quantenausbeute detektiert [16, 156]. In einer weiteren Untersuchung wurde die Verteilung der inneren Energie des molekularen Photofragments NO_2 für verschiedene Anregungswellenlängen im UV-Bereich untersucht [157]. Neuere Studien der Arbeitsgruppe um J. R. Huber konzentrierten sich auf die Charakterisierung des naszent gebildeten NO_2 hinsichtlich seines Anregungszustands [15, 21, 158]. Mit Hilfe von resonanter Multiphotonen-Ionisation und Flugzeit-Massenspektrometrie wurde die Photodissoziation von ClNO_2 bei $\lambda = 235 \text{ nm}$ untersucht [21]. Aus einer bimodalen Ge-

schwindigkeitsverteilung für das detektierte $\text{Cl}(^2\text{P}_{3/2})$ wurde auf die beiden Zerfallskanäle $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NO}_2(\tilde{\text{X}}(^2\text{A}_1))$ und $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NO}_2(\tilde{\text{A}}(^2\text{B}_2))$ geschlossen. Dabei dominierte die Bildung von NO_2 im angeregten Zustand $\tilde{\text{A}}(^2\text{B}_2)$ ($\phi = 0.85 \pm 0.05$) gegenüber der Bildung des Grundzustands $\tilde{\text{X}}(^2\text{A}_1)$ ($\phi = 0.15 \pm 0.05$). Weitergehende Experimente zur Photodissoziation von ClNO_2 in Argon- und Wasser-Clustern mit demselben experimentellen Ansatz zeigten dagegen für $\text{Cl}(^2\text{P}_{3/2})$ eine Geschwindigkeitsverteilung, die auf nur einen Zerfallskanal schließen ließ, der nicht näher spezifiziert wurde [158]. In einer weiteren Studie von Huber und Mitarbeitern wurde die Photodissoziation von ClNO_2 bei $\lambda = 248$ nm mit Hilfe der Photofragment-Translationsenergie-Spektroskopie untersucht [15]. Dabei wurde der Photolysekanal $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NO}_2$ nachgewiesen, wohingegen keine Hinweise auf die konkurrierenden Photolysekanäle gefunden wurden. Für das Photodissoziationsprodukt NO_2 konnte die Bildung im Grundzustand $\tilde{\text{X}}(^2\text{A}_1)$ (≈ 30 %) und in den angeregten $\tilde{\text{A}}(^2\text{B}_2)$ (≈ 30 %) und $\tilde{\text{B}}(^2\text{B}_1)$ (≈ 40 %) beobachtet werden.

Die Quantenausbeuten für die Freisetzung von atomarem Chlor und atomarem Sauerstoff bei der Photolyse von ClNO_2 im UV-Bereich sind von entscheidender Bedeutung hinsichtlich nachfolgender Prozesse, die durch diese Photolyseprodukte in der Atmosphäre initiiert werden. Dies gilt insbesondere für das atomare Chlor im Zusammenhang mit dem stratosphärischen Ozonabbau [60,159] und der Oxidationskapazität der Troposphäre [17]. Die oben aufgeführten Untersuchungen zeigen zum Teil widersprüchliche Ergebnisse hinsichtlich der Quantenausbeuten für die Bildung der atomaren Photoprodukte [14–16]. Daraus ergibt sich die Motivation für die in diesem Abschnitt vorgestellten Untersuchungen zur Photolyse des ClNO_2 im UV-Bereich, deren Ziel in der Bestimmung von primären Quantenausbeuten für die photolytische Bildung von $\text{Cl}(^2\text{P})$ und $\text{O}(^3\text{P}, ^1\text{D})$ besteht.

4.3.1 Photofragmentation von Nitrylchlorid im Vakuum-UV-Bereich

Es wurde zunächst die Photofragmentation von ClNO_2 im Vakuum-UV-Bereich untersucht, da hierzu bisher in der Literatur keine Studien bekannt waren. Dies ist notwendig, da beim Nachweis der Photolyse neben neutralen Photolyseprodukten auch nicht umgesetzte Ausgangsmoleküle photoionisiert werden, deren ionische Fragmente zu Produkt-Kationensignalen beitragen können. Zur korrekten Interpretation der Photolyse-Massenspektren des ClNO_2 müssen daher die Eigenschaften von ClNO_2 bezüglich der Photofragmentation im Vakuum-UV-Bereich bekannt sein.

4.3 Photofragmentation von Nitrylchlorid im Vakuum-UV- und UV-Bereich 107

Die Abbildung 4.25 zeigt ein Photoionisations-Massenspektrum von ClNO_2 , das mit undispergierter Vakuum-UV-Strahlung aufgenommen wurde. Das Spektrum wird durch ein intensives NO_2^+ -Signal ($m/z = 46$; $t = 4.44 \mu\text{s}$) dominiert. Darüber hinaus werden die Kationen Cl^+ ($m/z = 35, 37$; $t = 3.88 \mu\text{s}, 3.98 \mu\text{s}$), und NO^+ ($m/z = 30$; $t = 3.59 \mu\text{s}$) beobachtet. Das Kation des Muttermoleküls ClNO_2^+ ($m/z = 81, 83$), das bei $t = 5.88 \mu\text{s}$ und $t = 5.95 \mu\text{s}$ zu erwarten wäre, wird im Photoionisations-Massenspektrum nicht beobachtet. Dieses Verhalten wird auch bei verwandten Molekülen, wie Chlornitrat (ClONO_2), Nitrosylchlorid (ClNO) oder der isovalenten Salpetersäure (HONO_2) gefunden, für die ebenfalls kein stabiles Muttermolekülkation nachgewiesen wurde [160, 161]. Zusätzlich zu den Signalen, die durch die

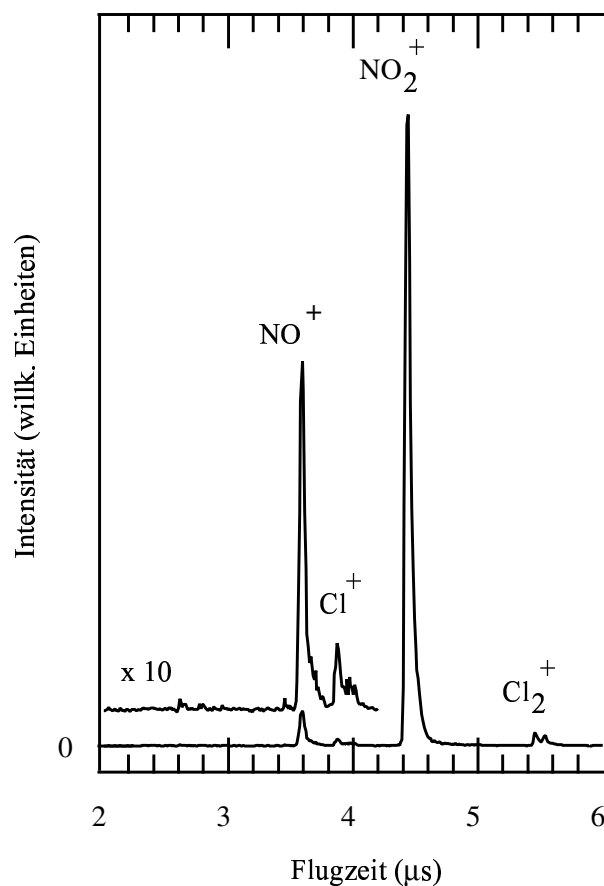


Abbildung 4.25: Photoionisations-Massenspektrum von ClNO_2 aufgenommen mit undispergierter Vakuum-UV-Strahlung. Es werden die ionischen Fragmente NO^+ , Cl^+ und NO_2^+ beobachtet. Das Muttermolekülkation ClNO_2^+ , das bei $t = 5.88 \mu\text{s}$ und $t = 5.95 \mu\text{s}$ zu erwarten wäre, wird nicht nachgewiesen.

Photoionisation von ClNO_2 entstehen, werden schwache Signale von Cl_2^+ ($m/z = 70, 72, 74$; $t = 5.48 \mu\text{s}, 5.56 \mu\text{s}, 5.64 \mu\text{s}$) beobachtet, die sich durch die Photoionisation von Cl_2 erklären lassen. Cl_2 verbleibt bei der Synthese des ClNO_2 zu einem geringen Anteil ($\approx 1\%$) unvermeidbar in der Probe (siehe Abschnitt 3.4.4).

In Abbildung 4.26 sind partielle Photoionenausbeuten für die Kationen NO_2^+ , NO^+ und Cl^+ dargestellt. Die Kationen entstehen durch die ionische Fragmentation von ClNO_2 nach Anregung im Vakuum-UV-Bereich. Für das NO_2^+ -Signal wird der Einsatz bei $AE(\text{NO}_2^+) = 11.69 \pm 0.05 \text{ eV}$ beobachtet. Dieser Wert ist geringfügig kleiner ($\Delta E = 150 \text{ meV}$) im Vergleich zur adiabatischen Ionisierungsenergie IE_{ad} , die aus der He(I) Photoelektronenspektroskopie bekannt ist und $IE_{ad}(\text{ClNO}_2) = 11.84 \text{ eV}$ beträgt [162]. Es ist bekannt, dass die Photoionisations-Massenspektrometrie im Allgemeinen zu geringeren Ionisierungsenergien führt gegenüber den aus der Photoelektronenspektroskopie ermittelten adiabatischen Ionisierungsenergien [140]. Zum Beispiel ergibt sich für Ionisierungsenergie des Dichlormonoxids

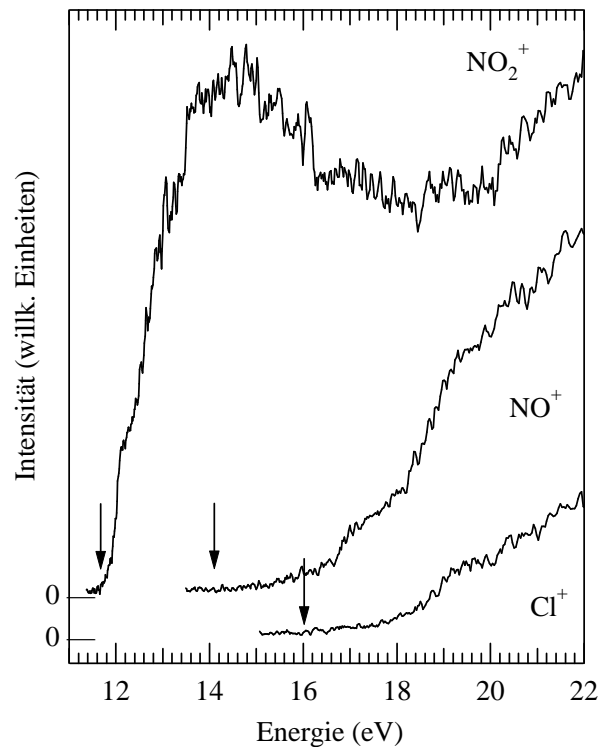
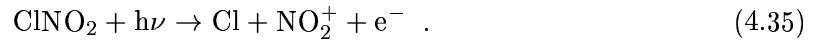


Abbildung 4.26: Photoionenausbeuten von NO_2^+ , NO^+ , und Cl^+ aus ClNO_2 . Die eingetragenen Pfeile markieren die Auftretensenergien der Kationen.

(Cl₂O) aus der Photoionisations-Massenspektrometrie ein Wert von $IE(\text{Cl}_2\text{O}) = 10.88 \pm 0.02$ [140], während die Photoelektronenspektroskopie ein Wert von $IE(\text{Cl}_2\text{O}) = 10.94$ eV liefert [163]. Der Einsatz der NO₂⁺-Bildung unmittelbar oberhalb der ersten Ionisierungsenergie und das fehlende Muttermolekülkation im Photoionisations-Massenspektrum 4.25 zeigen, dass ClNO₂⁺ im Grundzustand ²B₂ instabil gegenüber der Dissoziation der Cl-N-Bindung ist. Aufgrund der Regel von Stevenson und Audier [143, 164] ist zu erwarten, dass die positive Ladung nach der Dissoziation auf dem NO₂ verbleibt, da Stickstoffdioxid ($IE(\text{NO}_2) = 9.586 \pm 0.002$ eV [165]) gegenüber dem atomarem Chlor ($IE(\text{Cl}) = 12.96764$ eV [139]) eine geringere Ionisierungsenergie aufweist. Die ionische Fragmentation von ClNO₂⁺ führt daher oberhalb von $AE(\text{NO}_2^+) = 11.69 \pm 0.05$ eV zum NO₂⁺-Kation durch den Prozess



Die thermodynamische Auftrittsenergie für diesen Prozess berechnet sich zu 11.06 eV (siehe Tabelle 4.4). Daraus folgt, dass die Bildung von NO₂⁺ unmittelbar oberhalb der ersten Ionisierungsenergie von ClNO₂ mit einer Überschussenergie von 630 ± 50 meV erfolgt. Frühere Untersuchungen zur Photoionisation der isovalenten HONO₂ haben gezeigt, dass der Einsatz der NO₂⁺-Bildung ($AE(\text{NO}_2^+) = 11.90$ eV) mit der thermodynamischen Schwelle zusammenfällt, wohingegen für ClONO₂ bei der Freisetzung von NO₂⁺ eine Überschussenergie von 200 meV beobachtet wird [160]. Die Photoionenausbeute von NO₂⁺ zeigt einen weiteren Anstieg im Schwellenbereich bei $E = 12.25 \pm 0.05$ eV, der 560 meV oberhalb der ersten Ionisierungsenergie liegt. Der Anstieg wird auf den Zustand ²A₂ von ClNO₂⁺ zurückgeführt, der durch Photoionisation eines Elektrons aus dem 1a₂-Orbital des ClNO₂ erreicht wird [162]. Frost et al. geben für die adiabatische Ionisierungsenergie des 1a₂-Orbitals einen Wert von 12.40 eV an, der somit ebenfalls 560 meV oberhalb der ersten adiabatischen Ionisierungsenergie ($IE_{ad}(\text{ClNO}_2) = 11.48$ eV) liegt [162]. Ein weiterer Anstieg wird bei ≈ 13.0 eV beobachtet, der möglicherweise durch die Photoionisation eines Elektrons aus dem 5a₁-Orbital zu erklären ist, so dass der angeregte Zustand ²A₁ von ClNO₂⁺ erreicht wird. Diese Zuordnung ist in Übereinstimmung mit Ergebnissen aus der Photoelektronenspektroskopie [162]. Die Photoionenausbeute für NO₂⁺ zeigt um ≈ 14 eV ein breites Maximum, das auf Autoionisationsprozesse schließen lässt. Eine genaue Zuordnung ist jedoch nicht möglich, da bisher keine Informationen zur Vakuum-UV-Absorption von ClNO₂ in der Literatur zur Verfügung stehen. Das Photoelektronenspektrum von ClNO₂ zeigt zwischen 14 eV und 18 eV eine große Franck-Condon Lücke [162]. Daher werden im Bereich zwischen 14 eV und 18 eV auch keine

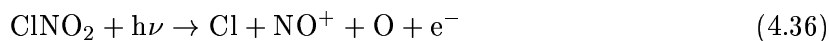
Tabelle 4.4: Ionische Fragmentationsprozesse von ClNO₂ im Vakuum-UV-Bereich. Es sind experimentell beobachtete und aus thermodynamischen Daten ermittelte Auftrittsennergien der Prozesse ClNO₂ + hν → „Produkte“ angegeben.

Produkte	Auftrittsenergie (eV)	
	experimentell	berechnet ⁽¹⁾
Cl + NO ₂ ⁺ + e ⁻	11.69 ± 0.05	11.06
Cl + NO ⁺ + O + e ⁻	13.93 ± 0.07	13.91
Cl ⁺ (³ P) + NO ₂ ($\tilde{X}(^2A_1)$) + e ⁻		14.57
Cl ⁺ (¹ D) + NO ₂ ($\tilde{X}(^2A_1)$) + e ⁻	16.0 ± 0.1	15.88
Cl ⁺ + NO + O + e ⁻	17.7 ± 0.1	17.61

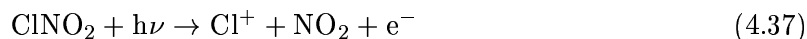
⁽¹⁾ Bildungsenthalpien und Ionisierungsenergien zur Berechnung der thermodynamischen Auftrittsennergien: $\Delta H_f^o(\text{ClNO}_2) = 12.134 \text{ kJ/mol}$ [166], $\Delta H_f^o(\text{Cl}) = 121.302 \text{ kJ/mol}$ [166], $\Delta H_f^o(\text{NO}_2) = 33.095 \text{ kJ/mol}$ [166], $IE(\text{NO}_2) = 9.586 \text{ eV}$ [165], $\Delta H_f^o(\text{O}) = 249.18 \text{ kJ/mol}$ [166], $\Delta H_f^o(\text{NO}) = 90.29114 \text{ kJ/mol}$ [166], $IE(\text{NO}) = 9.26438 \text{ eV}$ [167].

ausgeprägten Autoionisationsstrukturen in den Photoionenausbeuten erwartet (siehe Abbildung 4.26). Daran schließt sich zwischen 18.1 eV und 19.6 eV eine breite Photoelektronen-Bande an, die der Photoionisation eines Elektrons aus den Orbitalen 1b₁, 4a₁ und 2b₂ zugeordnet wurde [162].

Für das NO⁺-Signal wird die Auftrittsennergie $AE(\text{NO}^+) = 13.93 \pm 0.07 \text{ eV}$ beobachtet (siehe Abbildung 4.26). Ein möglicher Fragmentationsprozess, der die Schwellenenergie erklärt, lautet:



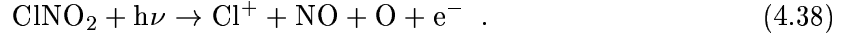
Die Auftrittsennergie berechnet sich für diesen Prozess zu 13.91 eV (siehe Tabelle 4.4) und zeigt, dass NO⁺ im Schwellenbereich ohne nennenswerte Überschussenergie gebildet wird. Die Bildung von Cl⁺ wird bei $AE(\text{Cl}^+) = 16.0 \pm 0.1 \text{ eV}$ beobachtet. Für den Prozess



berechnet sich die thermodynamische Auftrittsennergie zu 14.44 eV unter der Annahme, dass beide Produkte im Grundzustand (Cl⁺: ³P; NO₂: $\tilde{X}(^2A_1)$) gebildet werden. Dagegen ergibt sich in Übereinstimmung mit der beobachteten Auftrittsennergie eine thermodynamische

4.3 Photofragmentation von Nitrylchlorid im Vakuum-UV- und UV-Bereich 111

Schwelle von 15.88 eV für die Produkte $\text{Cl}^+(\text{}^1\text{D})$ und $\text{NO}_2(\tilde{\text{X}}(\text{}^2\text{A}_1))$ (siehe Tabelle 4.4). Ein weiterer schwacher Anstieg wird bei $E = 17.7 \pm 0.1$ eV beobachtet. Die Auftrittsenergie ist in guter Übereinstimmung mit dem berechneten Wert von $E = 17.61$ eV für den Prozess



Bei der Interpretation der Kationensignale wurden Ionen-Paar-Bildungsmechanismen nicht in Betracht gezogen, da deren Wirkungsquerschnitte im Vakuum-UV-Bereich typischerweise zwei bis vier Größenordnungen geringer sind im Vergleich zu Photoionisationsquerschnitten [168]. Daher kann die Ionen-Paar-Bildung hier vernachlässigt werden. Die Auftrittsenergie für den Prozess $\text{ClNO}_2 \rightarrow \text{Cl}^- + \text{NO}_2^+$ berechnet sich zu 7.44 eV und liegt weit unterhalb der ersten Ionisierungsenergie von ClNO_2 . Der Prozess $\text{ClNO}_2 + h\nu \rightarrow \text{Cl}^+ + \text{NO}_2^-$ wird oberhalb von 12.16 eV erwartet [139]. Die Photoionenausbeuten in Abbildung 4.26 geben jedoch keine Hinweise darauf, dass diese Prozesse hier von Bedeutung sind und zum NO_2^+ -Signal beitragen. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Photoionisation von ClNO_2 im Vakuum-UV-Bereich ($11 \text{ eV} \leq E \leq 22 \text{ eV}$) nicht zu einem stabilen Kation des Muttermoleküls führt. Durch ionische Fragmentation von ClNO_2^+ werden die Kationen NO_2^+ , NO^+ und Cl^+ gebildet. Unterhalb einer Vakuum-UV-Photonenenergie von 16 eV wird keine Bildung von Cl^+ oder O^+ beobachtet. Dies ist von besonderer Bedeutung, um die nachfolgenden Ergebnisse zur Photolyse des ClNO_2 korrekt interpretieren zu können.

4.3.2 Photolyse-Massenspektren von ClNO_2

Die Abbildung 4.27 zeigt eine Serie von Photolyse-Massenspektren des ClNO_2 nach Anregung im UV-Bereich bei $\lambda = 240$ nm und $\lambda = 308$ nm. Die Photoionisation der neutralen Photolyseprodukte wurde bei $E = 14.10$ eV (Abbildung 4.27(a) und (d)), $E = 13.45$ eV (Abbildung 4.27(b)) bzw. $E = 15.01$ eV (Abbildung 4.27(c)) durchgeführt. Die Spektren zeigen verschiedene Massensignale, die den Kationen O^+ , NO^+ und Cl^+ zugeordnet werden können. Darüber hinaus weisen alle vier Photolyse-Massenspektren ein NO_2^+ -Signal auf, das nicht in Abbildung 4.27 dargestellt ist. Da dieses Kationensignal sowohl Beiträge aus der Photoionisation von ClNO_2 als auch Beiträge aus der Photoionisation von photolytisch gebildetem NO_2 enthalten kann, liefert es keine eindeutigen Informationen zur Photolyse von ClNO_2 . Alle vier Photolyse-Massenspektren in Abbildung 4.27 zeigen ein intensives Cl^+ -Signal, das auf die Photoionisation von neutralen Cl-Atomen zurückgeht. Für die neutrale Bildung von

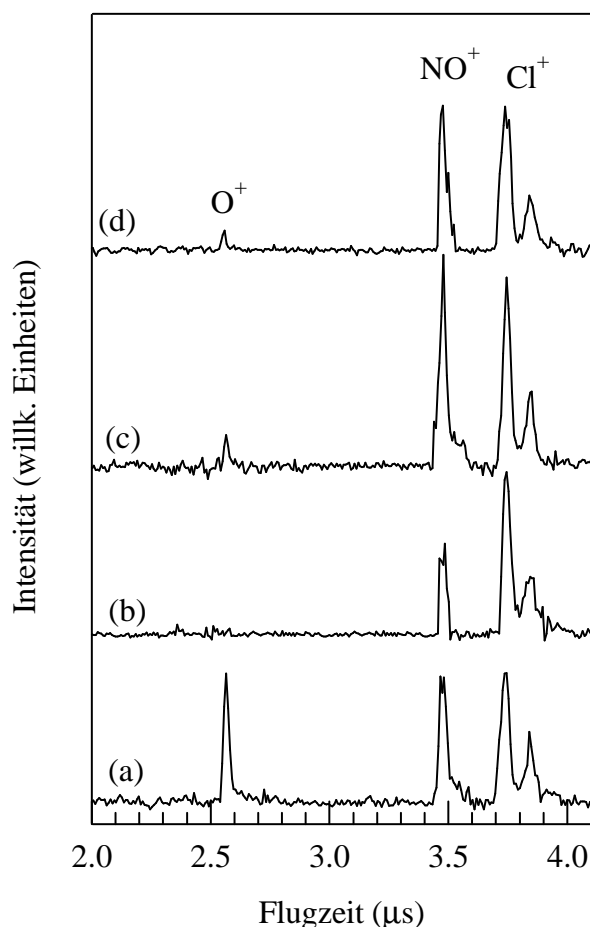


Abbildung 4.27: Photolyse-Massenspektren von ClNO_2 nach Anregung im UV-Bereich bei $\lambda = 240$ nm bzw. bei $\lambda = 308$ nm und Photoionisation der neutralen Photolyseprodukte bei ausgewählten Vakuum-UV-Photonenenergien: (a) $\lambda = 240$ nm, $E = 14.10$ eV; (b) $\lambda = 240$ nm, $E = 13.45$ eV; (c) $\lambda = 240$ nm, $E = 15.01$ eV; (d) $\lambda = 308$ nm, $E = 14.10$ eV. Siehe Text für nähere Einzelheiten zum Ursprung der Kationensignale.

Cl kommen ausschließlich die Photolysekanäle 4.31 und 4.33 in Frage. Die in Abbildung 4.27 verwendeten Vakuum-UV-Photonenenergien liegen oberhalb der Ionisierungsenergie für das atomare Chlor ($IE(\text{Cl}) = 12.96764$ eV [139]). Andere Prozesse, die zur Cl^+ -Bildung beitragen, können ausgeschlossen werden: Die ionische Fragmentation von ClNO_2^+ trägt nicht bei, da die Auftrettsenergie $AE(\text{Cl}^+) = 16.0 \pm 0.1$ eV beträgt (siehe Abschnitt 4.3.1). Ebenso wird ein Beitrag durch die ionische Fragmentation von Nitrosylchlorid (ClNO) ausgeschlossen, das durch den Photolysekanal 4.32 oder 4.34 gebildet werden kann. Die Auftrettsenergie

für den Prozess $\text{ClNO} + h\nu \rightarrow \text{Cl}^+ + \text{NO}^+ + e^-$ berechnet sich zu 16.63 eV [139] und liegt damit oberhalb der hier für die Photoionisation verwendeten Vakuum-UV-Photonenenergien. Die Photolyse von Cl_2 und die nachfolgende Photoionisation der neutralen Photoprodukte liefert ebenfalls keinen Beitrag zum Cl^+ -Signal. Cl_2 verbleibt bei der Synthese des Nitrylchlorids zu einem geringen Anteil ($\approx 1\%$) in der Probe. Der Photoabsorptionsquerschnitt von Cl_2 ($\sigma_{\text{Cl}_2}^{\text{Abs}} = 4 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^2$ [169]) ist bei $\lambda = 240 \text{ nm}$ ausreichend klein gegenüber dem Photoabsorptionsquerschnitt von ClNO_2 ($\sigma_{\text{ClNO}_2}^{\text{Abs}} = 1.4 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ [14, 155]), so dass die Photolyse von Cl_2 mit nachfolgender Photoionisation hier nicht von Bedeutung ist. Daher ist die Photoionisation von Cl, das bei der Photolyse von ClNO_2 freigesetzt wird, die einzige Quelle für das beobachtete Cl^+ -Signal, so dass die in Abbildung 4.27 dargestellten Photolyse-Massenspektren anhand der Photoionenausbeute von Cl (Abbildung 4.11) skaliert werden können. Dies ermöglicht ein Vergleich der Kationensignalintensitäten in den verschiedenen Photolyse-Massenspektren (siehe Abbildung 4.27(a)-(d)).

Neben dem Cl^+ -Signal zeigen die Photolyse-Massenspektren in Abbildung 4.27 ein O^+ -Signal, dessen Intensität mit der Vakuum-UV-Photonenenergie variiert. Bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 240 \text{ nm}$ können die Photolysekanäle 4.32, 4.33 und 4.34 zur Bildung von neutralem atomarem Sauerstoff beitragen, wobei dieser entweder im Grundzustand ^3P oder im ersten angeregten Zustand ^1D gebildet werden kann. Die Photoionisation des naszent gebildeten atomaren Sauerstoffs bei $E = 14.10 \text{ eV}$ bzw. bei $E = 13.45 \text{ eV}$ ermöglicht es, dessen Quantenzustand zu bestimmen: Die Vakuum-UV-Photonenenergie von $E = 13.45 \text{ eV}$ ist durch Anregung des Rydberg-Zustands $2\text{p}^33\text{d}'$ zum selektiven Nachweis von $\text{O}(^1\text{D})$ geeignet, der durch Autoionisation zur Bildung von O^+ führt [87]. Das entsprechende Photolyse-Massenspektrum in Abbildung 4.27(b) zeigt kein O^+ -Signal, so dass die Bildung von $\text{O}(^1\text{D})$ durch die Photolyse von ClNO_2 bei $\lambda = 240 \text{ nm}$ ausgeschlossen werden kann. Dagegen führt die Photoionisation bei $E = 14.10 \text{ eV}$ zu einem intensiven O^+ -Signal (siehe Abbildung 4.27(a)). Dies ist auf die Anregung der Autoionisationsresonanz $2\text{p}^33\text{s}''(^3\text{P})$ von $\text{O}(^3\text{P})$ zurückzuführen. Ein Vergleich der Photolyse-Massenspektren (a) und (b) in Abbildung 4.27 zeigt deutlich, dass durch die Photolyse von ClNO_2 bei $\lambda = 240 \text{ nm}$ ausschließlich atomarer Sauerstoff im Grundzustand ^3P freigesetzt wird. Die Photoionisation von $\text{O}(^3\text{P})$ bei $E = 15.01 \text{ eV}$, im Bereich des $(^4\text{S} + \epsilon\ell)$ -Kontinuums, führt zu einem schwachen O^+ -Signal (siehe Abbildung 4.27(c)) in Übereinstimmung mit dem geringen absoluten Photoionisationsquerschnitt von $\text{O}(^3\text{P})$ bei dieser Energie [84].

Bei der Photolyse von ClNO_2 bei $\lambda = 308$ nm kann aus energetischen Gründen der atomare Sauerstoff nur im Grundzustand ^3P durch den Photolysekanal 4.32 gebildet werden. Nach primärer Anregung bei $\lambda = 308$ nm führte die Photoionisation der neutralen Photoprodukte bei $E = 15.01$ eV im Bereich der direkten, nicht-resonanten Photoionisation von $\text{O}(^3\text{P})$ nicht zu einem detektierbaren O^+ -Signal. Dies zeigt, dass der Photolysekanal 4.31 bei $\lambda = 308$ nm nur eine geringe Quantenausbeute aufweist. Dagegen konnte durch Ausnutzung der Autoionisationsresonanz $2\text{p}^3\text{s}''(^3\text{P})$ von $\text{O}(^3\text{P})$ bei $E = 14.10$ eV (siehe Abbildung 4.3) die schwache photolytische Bildung von $\text{O}(^3\text{P})$ aus ClNO_2 im Photolyse-Massenspektrum 4.27(d) nachgewiesen werden.

Neben den Produkt-Kationensignalen von Cl^+ und O^+ zeigen die Photolyse-Massenspektren (a)-(d) in Abbildung 4.27 ein NO^+ -Signal. Für die Bildung von NO^+ kommen mehrere Prozesse in Frage:

1. Durch den Photolysekanal 4.33 wird NO neutral freigesetzt. Dessen Ionisierungsenergie beträgt $IE(\text{NO}) = 9.2642$ eV [139], so dass photolytisch gebildetes NO durch Photoionisation als NO^+ im Photolyse-Massenspektrum nachgewiesen werden kann. Dieser Prozess ist jedoch nur für die primäre UV-Anregung bei $\lambda = 240$ nm energetisch möglich. Aus Untersuchungen zur Photoionisation von NO ist bekannt, dass bei $E = 13.82$ eV eine Autoionisationsresonanz auftritt, die auf den Übergang $\text{X}(^2\Pi) \rightarrow 3\text{p}_\pi\text{b}(^3\Pi)$ zurückgeht [170]. Es wurden daher Photolyse-Massenspektren bei $E = 13.82$ eV aufgenommen, um neutral gebildetes NO resonant-verstärkt nachzuweisen zu können. Das entsprechende Photolyse-Massenspektrum, gibt jedoch keine Hinweise auf ein erhöhtes NO^+ -Signal, so dass die in Abbildung 4.27 beobachteten NO^+ -Signale nicht auf die photolytische Bildung von NO im Grundzustand schließen lassen. Jedoch kann eine Bildung von schwingungsangeregtem NO bei der Photolyse von ClNO_2 nicht ausgeschlossen werden. Für die Photoionisation von vibratorisch angeregtem NO wird der Rydberg-Übergang $\text{X}(^2\Pi, v > 0) \rightarrow 3\text{p}_\pi\text{b}(^3\Pi)$ nicht bei $E = 13.82$ eV erwartet, so dass in diesem Fall der Photolyseprozess 4.33 nicht effizient nachgewiesen werden könnte. Die Freisetzung von neutralem NO durch die Photolyse von ClNO_2 kann somit nicht vollständig ausgeschlossen werden.
2. Die Photolysekanäle 4.32 und 4.34 führen zur Bildung von ClNO . Die Ionisierungsenergie von ClNO beträgt $IE(\text{ClNO}) = 10.90 \pm 0.03$ eV [139]. Durch die nachfolgende

Photoionisation entsteht ClNO^+ , das nicht stabil bezüglich der Dissoziation seiner Cl-N-Bindung ist und somit als NO^+ im Photolyse-Massenspektrum auftritt. [161].

3. Die photolytische Freisetzung von NO_2 ist durch den Photolyseprozess 4.31 möglich. Für die Photoionisation von NO_2 ist bekannt, dass NO^+ durch ionische Fragmentation gebildet werden kann. Die Auftrittssenergie für den Prozess $\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO}^+ + \text{O} + e^-$ beträgt $AE(\text{NO}^+) = 12.34 \text{ eV}$ [171].
4. Die Dissoziation von angeregtem NO_2 , das durch den Photolyseprozess 4.31 gebildet wird, führt zu den Produkten $\text{NO} + \text{O}(^3\text{P})$. Neuere Untersuchungen zur Photolyse von ClNO_2 haben gezeigt, dass die Photolyse von ClNO_2 bei $\lambda = 235 \text{ nm}$ und bei $\lambda = 248 \text{ nm}$ zum Teil elektronisch angeregtes NO_2 freisetzt [15,21,157].

Die Diskussion der Prozesse, die zu dem beobachteten NO^+ -Signal beitragen, wird im nachfolgenden Abschnitt im Zusammenhang mit der Bestimmung von primären Quantenausbeuten fortgeführt.

4.3.3 Bestimmung primärer Quantenausbeuten

Zentrales Ziel der Untersuchungen zur Photolyse des ClNO_2 im UV-Bereich ($\lambda = 240 \text{ nm}$ und $\lambda = 308 \text{ nm}$) ist die Bestimmung von primären Quantenausbeuten für die konkurrierenden Photolyseprozesse 4.31 bis 4.34, durch die atomares Chlor oder atomarer Sauerstoff freigesetzt werden. Im vorhergehenden Abschnitt 4.3.2 wurde gezeigt, dass nach Anregung von ClNO_2 bei $\lambda = 240 \text{ nm}$ der atomare Sauerstoff im Grundzustand ^3P gebildet wird. Für die Bildung kommen die Photolysekanäle 4.32 und 4.33 in Frage. Atomares Chlor kann neben dem Photolysekanal 4.31 auch durch den Photolysekanal 4.33 freigesetzt werden. Die atomaren Produkte $\text{Cl}(^2\text{P})$ und $\text{O}(^3\text{P})$ kennzeichnen daher in diesem Fall nicht eindeutig einen Photolysekanal, so dass aus dem Intensitätsverhältnis nur ein Teilchenzahlverhältnis und keine Quantenausbeute abgeleitet werden kann. Das Intensitätsverhältnis für die Photoprodukt-Kationen Cl^+ und O^+ ist bei $\lambda = 240 \text{ nm}$ gegeben durch:

$$\frac{I(\text{Cl}^+)}{I(\text{O}^+)} = \frac{\phi(4.31 + 4.33) \sigma_{\text{Cl}}^I}{\phi(4.32 + 4.33) \sigma_{\text{O}}^I} \quad (4.39)$$

mit

$$\frac{\phi(4.31 + 4.33)}{\phi(4.32 + 4.33)} = \frac{N(\text{Cl})}{N(\text{O})}. \quad (4.40)$$

Hierbei bezeichnet σ^I den Photoionisationsquerschnitt, ϕ die Quantenausbeute für die Photolysekanäle 4.31 bis 4.34 und $N(\text{Cl})/N(\text{O})$ das Teilchenzahlverhältnis für die naszenten Photoprodukte O und Cl. Das Intensitätsverhältnis $I(\text{Cl}^+)/I(\text{O}^+)$ wird aus den Photolyse-Massenspektren von ClNO_2 bei $\lambda = 240$ nm in Abbildung 4.28 ermittelt. Die Photoionisation der neutralen Photoprodukte wurde bei einer Vakuum-UV-Photonenenergie von $E = 14.10$ eV, die geeignet ist um $\text{O}(^3\text{P})$ resonanzverstärkt nachzuweisen, bzw. bei $E = 15.01$ eV im Bereich der Ionisationskontinua von $\text{O}(^3\text{P})$ und $\text{Cl}(^2\text{P})$, durchgeführt. Bei $E = 14.10$ eV ergibt sich aus dem Photolyse-Massenspektrum 4.28(a) ein Intensitätsverhältnis von $I(\text{Cl}^+)/I(\text{O}^+) = 2.5 \pm 0.3$ und aus dem Photolyse-Massenspektrum 4.28(c) erhält man

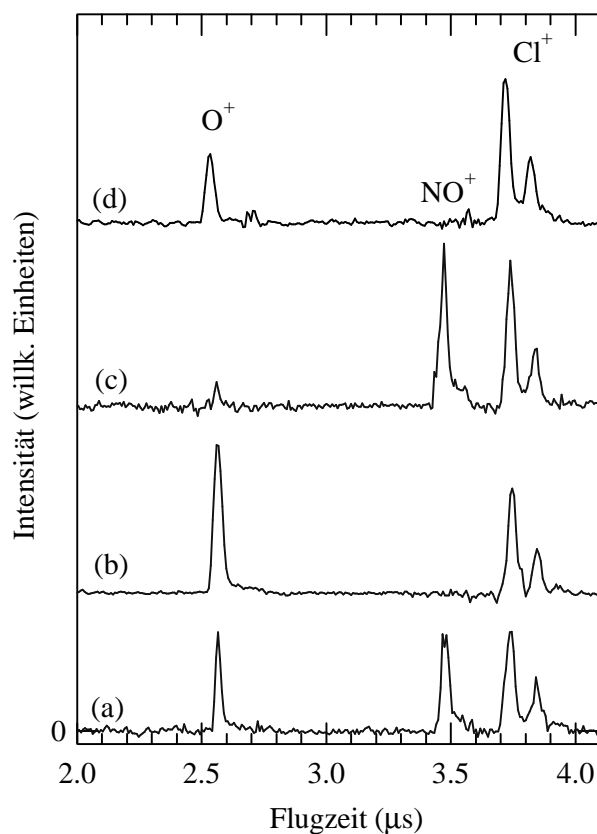


Abbildung 4.28: Photolyse-Massenspektren zur Bestimmung des Teilchenzahlverhältnisses $N(\text{Cl})/N(\text{O})$ bei der Photolyse von ClNO_2 ($\lambda = 240$ nm). Aus Photolyse-Massenspektren von ClO wird das Verhältnis der Photoionisationsquerschnitte $\sigma_{\text{Cl}}^I/\sigma_{\text{O}}^I$ ermittelt (Nähere Einzelheiten siehe Text). Experimentelle Bedingungen: (a) ClNO_2 : $\lambda = 240$ nm, $E = 14.10$ eV; (b) ClO : $\lambda = 273.2$ nm, $E = 14.10$ eV; (c) ClNO_2 : $\lambda = 240$ nm, $E = 15.01$ eV; (d) ClO : $\lambda = 273.2$ nm, $E = 15.01$ eV.

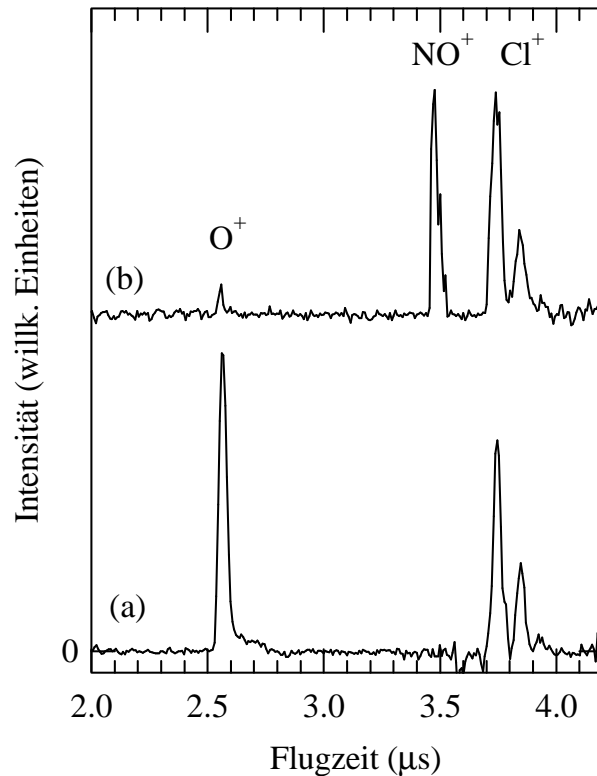


Abbildung 4.29: Photolyse-Massenspektren von ClNO_2 und ClO zur Bestimmung von primären Quantenausbeuten für die Bildung von $\text{Cl}(^2\text{P})$ und $\text{O}(^3\text{P})$ bei der Photolyse von ClNO_2 ($\lambda = 308 \text{ nm}$). Experimentelle Bedingungen: (a) ClO : $\lambda = 273.2 \text{ nm}$, $E = 14.10 \text{ eV}$; (b) ClNO_2 : $\lambda = 308 \text{ nm}$, $E = 14.10 \text{ eV}$. Nähere Einzelheiten siehe Text.

$I(\text{Cl}^+)/I(\text{O}^+) = 13.1 \pm 1.8$ bei $E = 15.01 \text{ eV}$. Das Verhältnis der Photoionisationsquerschnitte $\sigma_{\text{Cl}}^I/\sigma_{\text{O}}^I$ für die Photolyseprodukte $\text{Cl}(^2\text{P})$ und $\text{O}(^3\text{P})$ lässt sich aus Photolyse-Massenspektren des ClO -Radikals bestimmen. Die Untersuchungen zur Photolyse des ClO -Radikals (Abschnitt 4.1.3) haben gezeigt, dass die primäre Anregung des ClO -Radikals im Bereich $\lambda > 263 \text{ nm}$ zu den Photoprodukten $\text{Cl}(^2\text{P})$ und $\text{O}(^3\text{P})$ führt, so dass aus den entsprechenden Photolyse-Massenspektren (siehe Abbildung 4.28(a) und (d)) das Verhältnis der Photoionisationsquerschnitte unmittelbar ermittelt werden kann. Aus den Photolyse-Massenspektren 4.28(a) und (d) nach der primärer Anregung des ClO -Radikals bei $\lambda = 273.2 \text{ nm}$ erhält man: $\sigma_{\text{Cl}}^I/\sigma_{\text{O}}^I = 0.9 \pm 0.2$ bei $E = 14.10 \text{ eV}$ und $\sigma_{\text{Cl}}^I/\sigma_{\text{O}}^I = 3.9 \pm 0.3$ bei $E = 15.01 \text{ eV}$. Damit ergibt sich nach Gleichung 4.39 ein Teilchenzahlverhältnis von $N(\text{Cl})/N(\text{O}) = 0.77_{-0.04}^{+0.03} : 0.23_{-0.03}^{+0.04}$ bei $E = 15.01$ bzw. $N(\text{Cl})/N(\text{O}) = 0.74_{-0.07}^{+0.06} : 0.26_{-0.06}^{+0.07}$ bei $E = 14.10$ für die Photolyse-

se von ClNO_2 bei $\lambda = 240$ nm. Dies zeigt, dass das ermittelte Teilchenzahlverhältnis unter Berücksichtigung der angegebenen Fehlergrenzen unabhängig von der zur Photoionisation der Photoprodukte gewählten Vakuum-UV-Photonenenergie ist. Es unterstreicht somit die Zuverlässigkeit der Quantifizierung durch die Bezugnahme auf relative Photoionisationsquerschnitte, die aus Photolyse-Massenspektren des ClO -Radikals ermittelt wurden. Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Resultate zur Photolyse des ClNO_2 zeigen somit für $\lambda = 240$ nm eine signifikante Bildung von $\text{O}(^3\text{P})$. In einer neueren Untersuchung zur Photolyse des ClNO_2 bei $\lambda = 248$ nm wurde dagegen keine Bildung von $\text{O}(^3\text{P})$ [15] gefunden, wohingegen in einer früheren Studie bei $\lambda = 248$ nm die Bildung von $\text{O}(^3\text{P})$ mit einem Anteil von 20 % auf den Photolysekanal 4.33 zurückgeführt wurde [16]. Die Diskrepanz dieser früheren Arbeiten soll hier nicht weiter diskutiert werden. Die signifikant erhöhte Bildung von $\text{O}(^3\text{P})$ bei $\lambda = 240$ nm gegenüber $\lambda = 308$ nm im Rahmen dieser Arbeit kann durch die Photolysekanäle 4.31 und 4.33 erklärt werden: Die Photolyse ClNO_2 verläuft zu ≈ 95 % über die Produktkanäle 4.31 und 4.33. Hierbei kann nicht zwischen einem konzertierten und einem sequentiellen Zerfall in die Produkte $\text{Cl} + \text{NO} + \text{O}$ unterschieden werden. Daneben wird für den Photolysekanal 4.32 eine Quantenausbeute von ≈ 5 % erwartet in Übereinstimmung mit den Resultaten, die bei $\lambda = 308$ nm erzielt wurden. Nimmt man einen Anteil von 20 % für die Bildung von $\text{Cl} + \text{NO} + \text{O}$ durch die Photolysekanäle 4.31 und 4.33 an [16], so erwartet man ein Teilchenzahlverhältnis von $N(\text{Cl}):N(\text{O}) = 0.78:0.22$. Dies steht in guter Übereinstimmung mit dem zuvor bei $\lambda = 240$ nm ermittelten Teilchenzahlverhältnis.

Bei der Photolyse des ClNO_2 bei $\lambda = 308$ nm sind aus energetischen Gründen nur die Photolysekanäle 4.31 und 4.32 möglich, so dass die neutrale Bildung von $\text{Cl}(^2\text{P})$ und $\text{O}(^3\text{P})$ eindeutig diesen Photolysekanälen zugeordnet werden kann. Die Photolyseprozesse 4.33 und 4.34 treten hier nicht auf. Somit vereinfacht sich die Gleichung 4.39 zu

$$\frac{I(\text{Cl}^+)}{I(\text{O}^+)} = \frac{\phi(4.31) \sigma_{\text{Cl}}^I}{\phi(4.32) \sigma_{\text{O}}^I} . \quad (4.41)$$

Da die Photoionisation bei $E = 15.01$ eV nicht zu einem messbaren O^+ -Kationensignal führte, wurde die Photoionisation bei $E = 14.10$ eV durchgeführt, so dass $\text{O}(^3\text{P})$ resonant-verstärkt mit hoher Empfindlichkeit nachgewiesen werden konnte. Für die Bestimmung der Quantenausbeuten für die Photolysekanäle 4.31 und 4.32 liefert das Photolyse-Massenspektrum in Abbildung 4.29(b) ein Signalverhältnis der Produkt-Kationen von $I(\text{Cl}^+)/I(\text{O}^+) = 22.97 \pm 3.89$. Für die Photoionisationsquerschnitte von $\text{Cl}(^2\text{P})$ und $\text{O}(^3\text{P})$ ergibt sich aus Abbildung 4.29 $\sigma_{\text{Cl}}^I/\sigma_{\text{O}}^I = 0.96 \pm 0.20$. Mit diesen Werten führt die Gleichung 4.41 bei $\lambda = 308$ nm zu Quan-

tenausbeuten von $\phi(\text{Cl} + \text{NO}_2) = 0.96 \pm 0.10$ für den Photolysekanal 4.31 und $\phi(\text{ClNO} + \text{O}) = 0.04 \pm 0.02$ für den Photolysekanal 4.32.

Die Untersuchungen zeigen somit, dass die Photolyse von ClNO_2 im UV-Bereich ($\lambda = 240$ und $\lambda = 308$ nm) eine wichtige Quelle für die Freisetzung von atomarem Chlor darstellt. Für den Bereich des aktinischen Flusses der unteren Atmosphäre wurden primäre Quantenausbeuten von $\phi(\text{Cl} + \text{NO}_2) = 0.96 \pm 0.10$ und $\phi(\text{ClNO} + \text{O}) = 0.04 \pm 0.02$ bei $\lambda = 308$ nm bestimmt. Für die Quantifizierung mussten keine absolute Photoabsorptionsquerschnitte von ClNO_2 herangezogen werden, die sich teilweise im UV-Bereich voneinander unterscheiden [14, 155].

4.3.4 Diskussion von atmosphärischen Implikationen

In der unteren Atmosphäre dominiert die Photolyse den Abbau von ClNO_2 gegenüber chemischen Abbauprozessen, wie z. B. der Reaktion mit dem Hydroxyl-Radikal [172]. Für den Bereich des aktinischen Flusses ($\lambda > 290$ nm) der unteren Atmosphäre haben die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit eine primäre Quantenausbeute von $\phi(\text{Cl}) = 0.96 \pm 0.10$ für die photolytische Freisetzung von atomarem Chlor bei $\lambda = 308$ nm ergeben. Desweiteren haben frühere Studien bei $\lambda = 350$ nm eine Quantenausbeute von $\phi(\text{Cl}) = 0.93 \pm 0.15$ geliefert [14]. Dies begründet die Annahme, dass die primäre Quantenausbeute für die Bildung von $\text{Cl}(^2\text{P})$ über den gesamten Bereich des aktinischen Flusses der unteren Atmosphäre nahezu konstant ist. In Verbindung mit dem atomarem Chlor wird NO_2 freigesetzt. Für NO_2 wird anschließend die Photolyse zu $\text{NO} + \text{O}(^3\text{P})$ während des Tages erwartet [112], so dass die atmosphärische Photolyse von ClNO_2 schließlich die Photoprodukte $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NO} + \text{O}(^3\text{P})$ liefert. Im konkurrierenden Photolysekanal werden $\text{ClNO} + \text{O}(^3\text{P})$ mit einer geringen Quantenausbeute gebildet. Für das photolytisch freigesetzte ClNO ergeben sich nachfolgend drei mögliche Abbauprozesse: (a) Reaktion mit OH-Radikalen, (b) Hydrolyse und (c) Photolyse durch UV-Absorption. Der Absorptionsquerschnitt von ClNO zeigt im UV-Bereich ein schwaches Maximum mit $\sigma_{\text{ClNO}}^{\text{Abs}} = 1.52 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$ bei $\lambda = 340$ nm [173]. Die Photoanregung von ClNO im UV-Bereich führt zur Dissoziation in die Produkte $\text{Cl}(^3\text{P}) + \text{NO}$ mit einer Quantenausbeute von eins. Die atmosphärische Lebensdauer des ClNO bezüglich der Photolyse berechnet sich zu 5 Minuten bei einem Sonnenzenitwinkel von 0° und steigt auf 27 Minuten an bei einem Zenitwinkel von 80° .

Somit führt die atmosphärische Photolyse von ClNO_2 unter Berücksichtigung nachfolgender Prozesse der primär gebildeten Photoprodukte in jedem Fall zu $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NO} + \text{O}(^3\text{P})$.

Daher ist die Photolyse von ClNO_2 , nach dessen heterogener Bildung in der Troposphäre an Seesalz-Aerosolen bzw. in der Stratosphäre an polaren Stratosphärenwolkenteilchen, ein wichtiger Prozess, um freie Chlor-Atome in die Tropo- oder Stratosphäre einzubringen.

4.4 Photodissoziation des BrO-Radikals

Brom-Verbindungen, die sowohl durch anthropogene als auch durch natürliche Quellen in die Atmosphäre gelangen, sind in katalytische Reaktionszyklen eingebunden, die das Ozonbudget der Stratosphäre und der Troposphäre beeinflussen [174–179]. In der Stratosphäre tritt ein wesentlicher Anteil des Broms in den reaktiven Formen Br und BrO auf, so dass Brom trotz seines geringen Mischungsverhältnisses im Vergleich zum Chlor (Brom: $\approx 10 - 20$ ppt; Chlor: ≈ 3 ppb [180]) signifikant zum stratosphärischen Ozonabbau beiträgt. Die Kopplung von ClO- und BrO-Radikalen in katalytischen Reaktionszyklen stellt dabei einen bedeutenden Abbaumechanismus dar [119, 181], der für bis zu 30 % des durch Halogene kontrollierten stratosphärischen Ozonverlustes über der Antarktis verantwortlich gemacht wird [182].

Wichtige bromhaltige Spurengase sind Bromnitrat (BrONO_2) und die hypobromige Säure (HOBr). Neben heterogenen Reaktionen [183] wird die Photolyse dieser Spurengase im UV-Bereich [13, 184, 185] als ein wichtiger Prozess für die Freisetzung von Br und BrO angesehen. In Abhängigkeit von der chemischen Natur der freigesetzten Photolyseprodukte treten Folgereaktionen auf, die zu einem Ozonabbau führen können [178]. Dessen Verständnis und Quantifizierung setzt daher die Kenntnis von Quantenausbeuten für die Freisetzung von Br und BrO bei der Photolyse bromhaltiger Spurengase voraus.

Im Hinblick auf die Untersuchung der Photolyse von BrONO_2 (siehe Abschnitt 4.5) sind absolute Photoionisationsquerschnitte der möglichen Photolyseprodukte $\text{Br}(^2\text{P})$ und $\text{BrO}(\text{X}(^2\Pi))$ von entscheidender Bedeutung für eine zuverlässige Bestimmung von Verzweigungsverhältnissen konkurrierender Photolysekanäle. Die absoluten Photoionisationsquerschnitte von $\text{Br}(^2\text{P})$ und $\text{BrO}(\text{X}(^2\Pi))$ im Vakuum-UV-Bereich sind bis jetzt jedoch nur unzureichend bekannt [186, 187]. Im Folgenden werden daher Experimente zur Photodissoziation des BrO-Radikals vorgestellt, die darauf abzielen, absolute Photoionisationsquerschnitte von $\text{Br}(^2\text{P})$ und $\text{BrO}(\text{X}(^2\Pi))$ zu bestimmen.

4.4.1 Absorption des BrO-Radikals im UV-Bereich

Im Folgenden wird zunächst der Photoabsorptionsquerschnitt des BrO-Radikals im UV-Bereich diskutiert, der in Abbildung 4.30 dargestellt ist. Die Absorption erstreckt sich von $\lambda = 285$ nm bis $\lambda = 385$ nm und wird auf den elektronischen Übergang $\text{X}(^2\Pi) \rightarrow \text{A}(^2\Pi)$ zurückgeführt [188–190]. Aufgrund einer Spin-Bahn-Aufspaltung des Grundzustands $\text{X}(^2\Pi_\Omega)$

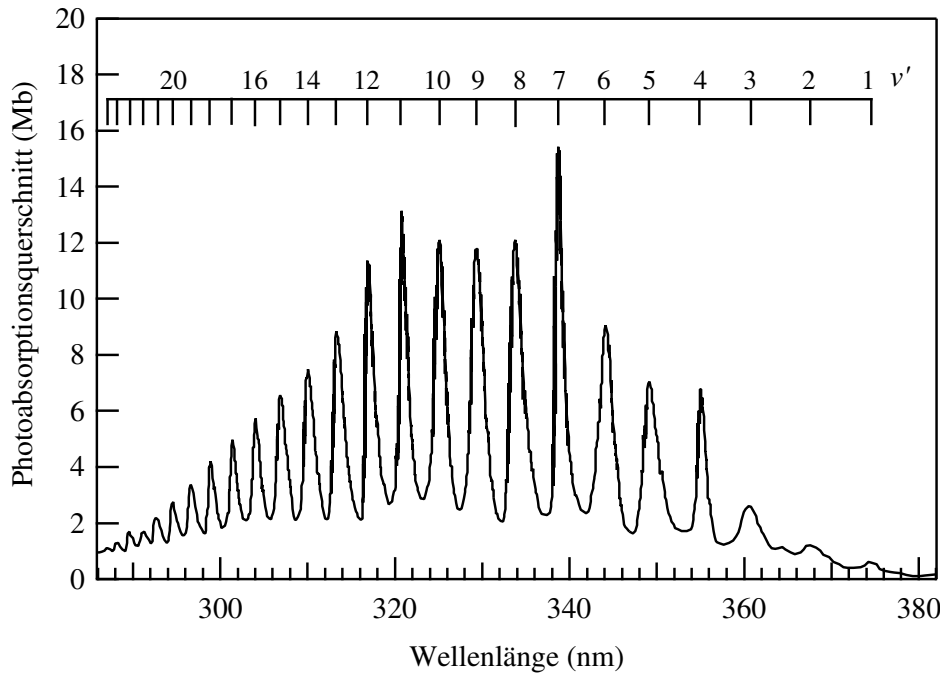


Abbildung 4.30: Absorptionsquerschnitt von BrO im UV-Bereich bei $T = 298$ K [188]. Die Absorption wird auf den Übergang $X(^2\Pi, v'' = 0) \rightarrow A(^2\Pi, v')$ zurückgeführt. Die Zuordnung der v' -Schwingungsprogression ist im oberen Teil der Abbildung eingetragen.

von 815 cm^{-1} [191] bezüglich seiner beiden Komponenten $\Omega = 3/2$ und $\Omega = 1/2$ ist bei Raumtemperatur im wesentlichen die $^2\Pi_{3/2}$ -Komponente ($\approx 98\%$) besetzt, so dass die Absorption im UV-Bereich dem $X(^2\Pi_{3/2}) - A(^2\Pi_{3/2})$ -Übergang zugeschrieben werden kann [75]. Der Absorptionsquerschnitt zeigt eine ausgeprägte v' -Schwingungsprogression, wobei Übergänge bis $v' = 26$ zugeordnet wurden [188]. Ein Großteil der Schwingungsbanden erscheint komplett diffus und reflektiert damit den ausgeprägt prädissoziativen Charakter des A-Zustands. Die Rotationsstruktur konnte nur für wenige Schwingungsbanden ($v' = 7, 12$) aufgelöst werden [188, 190]. Die Prädissoziation des $A(^2\Pi)$ -Zustands, der asymptotisch in die atomaren Produkte $\text{Br}(^2\text{P}) + \text{O}(^1\text{D})$ übergeht, wird durch die Kopplung mehrerer repulsiver Zustände an den A-Zustand verursacht. *Ab initio* Rechnungen auf Grundlage der *MRCI*-Methode (*Multi Reference Configuration Interaction*) lassen darauf schließen, dass dies im wesentlichen die Zustände $1^2\Delta$, $1^2\Sigma^-$, $2^2\Sigma^+$, $2^2\Sigma^-$ und $3^2\Pi$ sind, die asymptotisch in die atomaren Photoprodukte $\text{Br}(^2\text{P}) + \text{O}(^3\text{P})$ übergehen (siehe Abbildung 4.31) [192]. Bei der Anregung des $A(^2\Pi)$ -Zustands können die beiden folgenden Dissoziationskanäle auftreten:

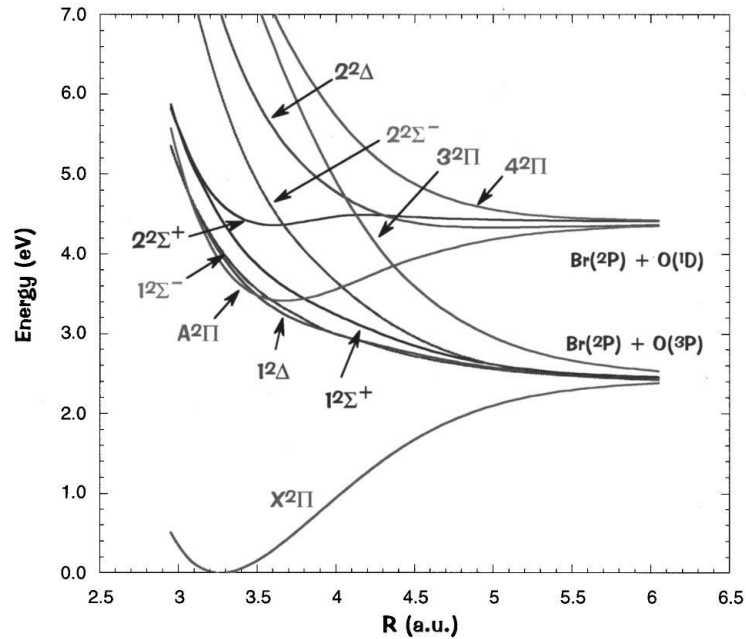
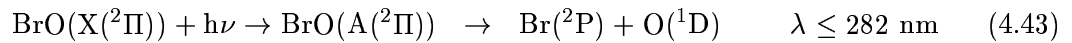
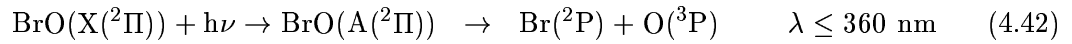


Abbildung 4.31: Potentialkurven der Dublett-Zustände des BrO-Radikals, die asymptotisch in die atomaren Produkte $\text{Br}(^2\text{P}) + \text{O}(^3\text{P})$ oder $\text{Br}(^2\text{P}) + \text{O}(^1\text{D})$ übergehen. Die Potentialkurven beruhen auf *ab initio* Rechnungen auf Grundlage der *MRCI*-Methode [192].



Die angegebenen Grenzwellenlängen ergeben sich aus spektroskopischen Daten des BrO-Radikals und dessen atomarer Dissoziationsprodukte [166, 188]. Für die Dissoziation von $\text{A}(^2\Pi)$ -angeregtem BrO in die Produkte $\text{Br}(^2\text{P}) + \text{O}(^1\text{D})$ werden UV-Wellenlängen benötigt, bei denen die Absorption des BrO-Radikals so gering ist, dass dieser Prozess hier nicht untersucht werden kann.

4.4.2 Photolyse-Massenspektren des BrO-Radikals

In Abbildung 4.32 sind Photolyse-Massenspektren des BrO-Radikals nach Anregung im UV-Bereich bei $\lambda = 338.69 \text{ nm}$ dargestellt. Die Photolysewellenlänge entspricht der Anregung des Übergangs $\text{X}(^2\Pi, v'' = 0) \rightarrow \text{A}(^2\Pi, v' = 7)$ (siehe Abbildung 4.30) [188]. Die nachfolgende Photoionisation wurde bei Vakuum-UV-Photonenenergien von $E = 13.45 \text{ eV}$ (Abbil-

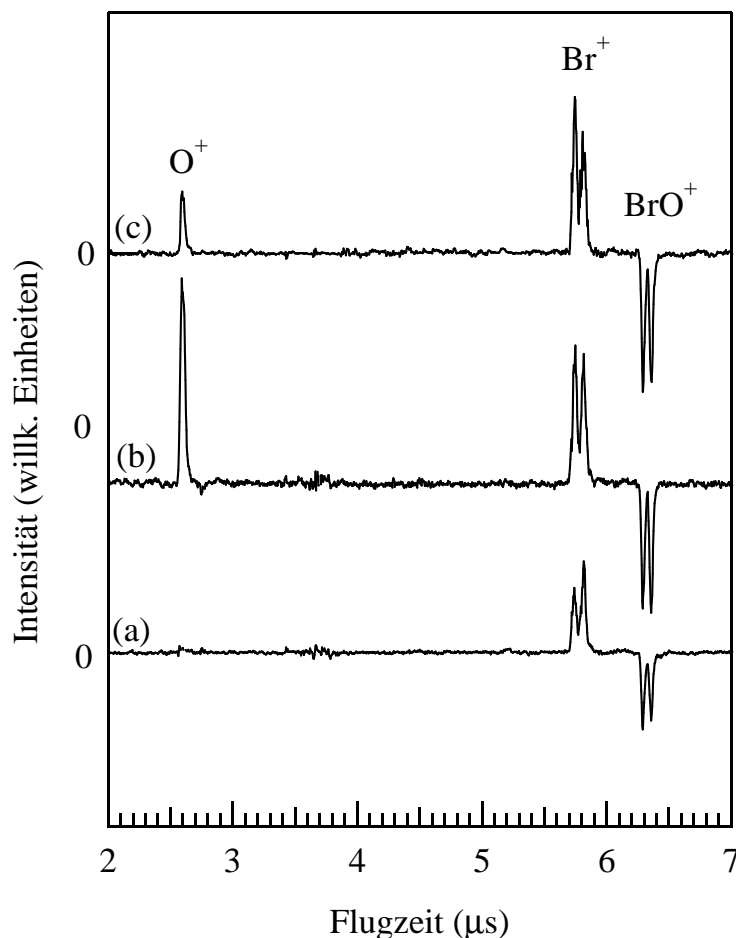


Abbildung 4.32: Photolyse-Massenspektren des BrO-Radikals nach Anregung des $X(^2\Pi, v'' = 0) \rightarrow A(^2\Pi, v' = 7)$ Übergangs bei $\lambda = 338.69$ nm. Die Photoionisation wurde durchgeführt bei: (a) $E = 13.45$ eV, (b) $E = 14.10$ eV und (c) $E = 14.50$ eV.

dung 4.32(a)), $E = 14.10$ eV (Abbildung 4.32(b)) und $E = 14.50$ eV (Abbildung 4.32(c)) durchgeführt. Die dargestellten Photolyse-Massenspektren weisen Signale auf, die den Kationen O^+ ($m/z = 16$; $t = 2.59 \mu\text{s}$), Br^+ ($m/z = 79, 81$; $t = 5.74 \mu\text{s}, 5.82 \mu\text{s}$) und BrO^+ ($m/z = 95, 97$; $t = 6.29 \mu\text{s}, 6.36 \mu\text{s}$) zugeordnet werden. Die *negativen* BrO^+ -Signale zeigen den photo-lytischen Abbau des neutralen BrO an, dessen Absorptionsquerschnitt $\sigma_{BrO}^{Abs} = 15.8 \pm 1.3$ Mb bei $\lambda = 338.69$ nm beträgt [188]. Als Folge der Photolyse von BrO durch den Prozess 4.42 werden die neutralen Photoprodukte $Br(^2P)$ und $O(^3P)$ gebildet. Deren Ionisierungsenergien betragen $IE(O) = 13.61806$ eV und $IE(Br) = 11.814$ eV [139], so dass beide als Br^+ und O^+ in den Photolyse-Massenspektren 4.32(b) und 4.32(c) nachgewiesen werden können.

Ein Beitrag zu den beobachteten Photoprodukt-Kationensignalen durch die Photolyse von Br_2 oder O_2 , die bei der Synthese des BrO-Radikals unvermeidbar in der Probe verbleiben, kann ausgeschlossen werden. Die Absorptionsquerschnitte von Br_2 ($\sigma_{\text{Br}_2}^{\text{Abs}} \approx 0.01$ Mb bei $\lambda = 338.69$ nm [169]) bzw. O_2 sind bei $\lambda = 338.69$ nm hinreichend klein, so dass diese Moleküle trotz ihres vergleichsweise hohen Anteils an der untersuchten Probe (Zusammensetzung $N(\text{BrO}) : N(\text{Br}_2) : N(\text{O}_2) = 1 : 3 : 27$; siehe Abschnitt 3.4.5) nicht nachweisbar photolysiert werden.

Die Intensität der O^+ -Signale in den Photolyse-Massenspektren variiert mit der zur Photoionisation gewählten Vakuum-UV-Photonenenergie. Das Photolyse-Massenspektrum 4.32(a), das bei $E = 13.45$ eV aufgenommen wurde, zeigt kein O^+ -Signal. Diese Vakuum-UV-Photonenenergie liegt unterhalb der Ionisierungsenergie von $\text{O}(^3\text{P})$. Sie führt für $\text{O}(^1\text{D})$ jedoch zur Anregung des $3d'^2\text{D}$ -Rydberg-Zustands, der durch Autoionisation in das $(^4\text{S} + \varepsilon\ell)$ -Kontinuum zu einem O^+ -Signal führen sollte (siehe Abbildung 4.4). Die Bildung von $\text{O}(^1\text{D})$ durch den Photolysekanal 4.43 benötigt Anregungswellenlängen von $\lambda \leq 282$ nm, so dass dieser Kanal hier nicht auftreten kann und daher das Photolyse-Massenspektrum 4.32(a) kein O^+ -Signal zeigt. Als Folge der Photoionisation bei $E = 14.10$ eV wird dagegen ein intensives O^+ -Signal beobachtet (Abbildung 4.32(b)). Der resonant-verstärkte Nachweis von $\text{O}(^3\text{P})$ ist hier auf die Anregung des $3s'^3\text{P}$ -Rydberg-Zustands und dessen Autoionisation in das $(^4\text{S} + \varepsilon\ell)$ -Kontinuum zurückzuführen. Bei $E = 14.50$ eV wird das O^+ -Signal mit schwächerer Intensität beobachtet, da hier der Nachweis von $\text{O}(^3\text{P})$ ausschließlich durch die direkte Photoionisation in das $(^4\text{S} + \varepsilon\ell)$ -Kontinuum erfolgt. Der Photoionisationsquerschnitt von $\text{O}(^3\text{P})$ beträgt $\sigma_{\text{O}(^3\text{P})}^{\text{I}} = 3.20 \pm 0.14$ Mb bei $E = 14.50$ eV [84].

Für das Br^+ -Signal zeigen die Photolyse-Massenspektren in Abbildung 4.32 keine ausgeprägte Variation der Signalintensität in Abhängigkeit von der Vakuum-UV-Photonenenergie. Die Photonenergien liegen im Bereich zwischen der ^1D - und ^1S -Schwelle von Br^+ (^1D : $E = 13.3127$ eV; ^1S : $E = 15.2689$ eV [193, 194]). Der absolute Photoionisationsquerschnitt für die direkte Photoionisation im Bereich des $(^1\text{D} + \varepsilon\ell)$ -Kontinuums ist bei $E = 13.45$ eV, $E = 14.10$ eV und $E = 14.50$ eV nahezu gleich und wird von Autoionisationsresonanzen überlagert (siehe Abbildung 4.33). Für die spektrale Bandbreite der Vakuum-UV-Strahlung ($\Delta\lambda = 1.5$ nm (FWHM); $\Delta E = 250$ meV bei $E = 14.50$ eV) ergeben sich keine signifikanten Beiträge zu den Br^+ -Signalen durch die umliegenden Autoionisationsresonanzen $(^1\text{S})\text{ns}^2\text{S}$ und $(^1\text{S})\text{nd}^2\text{D}$, so dass die Intensitäten der Br^+ -Signale in den Photolyse-Massenspektren nicht

wesentlich mit der Vakuum-UV-Photonenenergie variieren.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die in Abbildung 4.32 dargestellten Photolyse-Massenspektren die Dissoziation von $\text{BrO}(X(^2\Pi))$ in die Produkte $\text{Br}(^2\text{P})$ und $\text{O}(^3\text{P})$ nachweisen. Aus den Signalintensitäten der Photoprodukt-Kationen werden im folgenden Abschnitt absolute Photoionisationsquerschnitt für $\text{BrO}(X(^2\Pi))$ und $\text{Br}(^2\text{P})$ ermittelt.

4.4.3 Bestimmung absoluter Photoionisationsquerschnitte von $\text{BrO}(X(^2\Pi))$ und $\text{Br}(^2\text{P})$

Die Photodissoziation von $\text{BrO}(X(^2\Pi))$ durch Anregung im Bereich des $X(^2\Pi) \rightarrow A(^2\Pi)$ Übergangs liefert die neutralen Photoprodukte $\text{Br}(^2\text{P})$ und $\text{O}(^3\text{P})$. Die Intensitätsverhältnisse der Photoprodukt-Kationen Br^+ und O^+ sowie des Muttermolekülkations BrO^+ in den Photolyse-Massenspektren spiegeln die Verhältnisse der Photoionisationsquerschnitte der neutralen Spezies wider. Es gilt daher:

$$\frac{\sigma_{\text{BrO}}^I}{\sigma_{\text{O}(^3\text{P})}^I} = \frac{I_{\text{BrO}^+}}{I_{\text{O}^+}} \quad (4.44)$$

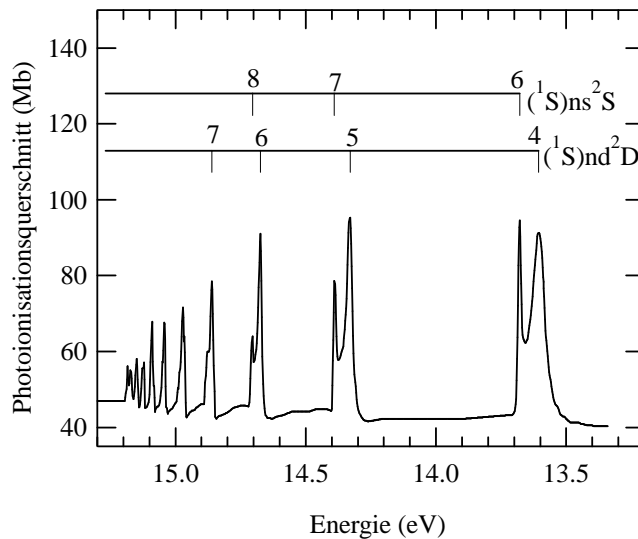


Abbildung 4.33: Absoluter Photoionisationsquerschnitt von $\text{Br}(^2\text{P})$ im Bereich zwischen der ^1D - und der ^1S -Schwelle nach *ab initio* Rechnungen auf Grundlage der R-Matrix Methode [30]. Die Zuordnung der Autoionisationsresonanzen ist im oberen Teil dargestellt.

und

$$\frac{\sigma_{\text{Br}}^I}{\sigma_{\text{O}(^3\text{P})}^I} = \frac{I_{\text{Br}^+}}{I_{\text{O}^+}}. \quad (4.45)$$

Da der absolute Photoionisationsquerschnitt von $\text{O}(^3\text{P})$ für die 2p-Photoionisation aus experimentellen und theoretischen Studien mit hoher Zuverlässigkeit bekannt ist (siehe Abschnitt 4.1.3; Abbildung 4.10), können aus den Photolyse-Massenspektren des BrO-Radikals absolute Photoionisationsquerschnitte von $\text{BrO}(\text{X}(^2\Pi))$ und $\text{Br}(^2\text{P})$ abgeleitet werden. Für die Bestimmung der absoluten Photoionisationsquerschnitte wird das Photolyse-Massenspektrum in Abbildung 4.32(c) herangezogen, das bei $E = 14.50$ eV aufgenommen wurde. Diese Vakuum-UV-Photonenenergie wurde gewählt, da sie für $\text{O}(^3\text{P})$ die nicht-resonante direkte Photoionisation im Bereich des ($^4\text{S} + \epsilon\ell$)-Kontinuums ermöglicht. Beiträge zum beobachteten O^+ -Signal durch die Anregung der benachbarten Autoionisationsresonanzen $3s''\ ^3\text{P}$ ($E = 14.10$ eV) oder $4s'\ ^3\text{D}$ ($E = 15.18$ eV) können bei der spektralen Bandbreite der Vakuum-UV-Lichtquelle ($\Delta\lambda = 1.5$ nm (FWHM); $\Delta E = 250$ meV bei $E = 14.50$ eV) ausgeschlossen werden. Der absolute Photoionisationsquerschnitt von $\text{O}(^3\text{P})$ beträgt $\sigma_{\text{O}(^3\text{P})}^I = 3.20 \pm 0.14$ Mb bei $E = 14.5$ eV [84].

Für das Intensitätsverhältnis von BrO^+ und O^+ ergibt sich aus dem Photolyse-Massenspektrum 4.32(c) $I(\text{BrO}^+)/I(\text{O}^+) = 4.5 \pm 0.6$. Damit berechnet sich nach Gleichung 4.44 der absolute Photoionisationsquerschnitt von $\text{BrO}(\text{X}(^2\Pi))$ zu

$$\sigma_{\text{BrO}}^I = 14 \pm 3 \text{ Mb} \quad (4.46)$$

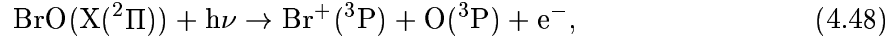
bei $E = 14.50$ eV. Die Schwingungsfrequenz von BrO im Grundzustand $\text{X}(^2\Pi)$ beträgt in harmonischer Näherung $\omega_e = 778.7 \text{ cm}^{-1}$ [195], so dass die BrO-Radikale im Strömungssystem bei Raumtemperatur im wesentlichen im Schwingungszustand $v'' = 0$ ($\approx 98\%$) gebildet werden. Damit wurde erstmals der absolute Photoionisationsquerschnitt des BrO-Radikals im Grundzustand $\text{X}(^2\Pi, v'' = 0)$ ermittelt.

Ebenso kann auch der absolute Photoionisationsquerschnitt von $\text{Br}(^2\text{P})$ bestimmt werden. Aus dem Photolyse-Massenspektrum 4.32(c) wird ein Intensitätsverhältnis von $I(\text{Br}^+)/I(\text{O}^+) = 5.4 \pm 0.6$ ermittelt. Damit ergibt sich nach Gleichung 4.45

$$\sigma_{\text{Br}}^I = 17 \pm 3 \text{ Mb}. \quad (4.47)$$

bei $E = 14.50$ eV. Für diese Vakuum-UV-Photonenenergie kann bei der Photoionisation von

BrO der ionische Fragmentationsprozess



nicht ausgeschlossen werden, da sich dessen Auftrittsenergie zu $AE(\text{Br}^+) = 14.25$ eV berechnet. Dieser Wert ergibt sich unter Berücksichtigung der Ionisierungsenergie von $\text{Br}(^2\text{P})$ [67] und der Bildungsenthalpien von $\text{BrO}(X(^2\Pi))$ [188], $\text{Br}(^2\text{P})$ und $\text{O}(^3\text{P})$ [166]. Ein Beitrag zum Br^+ -Signal durch ionische Fragmentation von BrO kann zu einer Unterschätzung der Br^+ -Kationensignalintensität in dem Photolyse-Massenspektren 4.32(c) führen, so dass der daraus ermittelte Photoionisationsquerschnitt für $\text{Br}(^2\text{P})$ zu klein ausfallen würde. Das Photolyse-Massenspektrum 4.32(b) wurde bei $E = 14.10$ eV aufgenommen. Bei dieser Vakuum-UV-Photonenenergie kann der ionische Fragmentationsprozess 4.48 ausgeschlossen werden. Dem Photoionisationsquerschnitt von $\text{O}(^3\text{P})$ für die direkte Photoionisation in das $(^4\text{S} + \varepsilon\ell)$ -Kontinuum sind bei $E = 14.10$ eV die Autoionisationsresonanzen $3s''^3\text{P}$ überlagert [86]. Für eine spektrale Bandbreite der Vakuum-UV-Lichtquelle von $\Delta\lambda = 1.5$ nm, mit der die Photolyse-Massenspektrum in Abbildung 4.32 aufgenommen wurden, ergibt sich dadurch eine Erhöhung des O^+ -Signals bei $E = 14.10$ eV um den Faktor 5.1 gegenüber ausschließlicher direkter Photoionisation im Bereich des $(^4\text{S} + \varepsilon\ell)$ -Kontinuums (siehe Abbildung 4.34). Aus dem Photolyse-Massenspektrum (b) in Abbildung 4.32 wird für Br^+ und O^+ ein Intensitätsverhältnis von $I(\text{Br}^+)/I(\text{O}^+) = 1.1 \pm 0.1$ ermittelt. Mit $\sigma_{\text{O}(^3\text{P})}^I = 3.20 \pm 0.14$ Mb [84] ergibt sich aus Gleichung 4.45

$$\sigma_{\text{Br}}^I = 18 \pm 3 \text{ Mb} \quad (4.49)$$

bei $E = 14.10$ eV. Dieser Wert steht unter Berücksichtigung der angegebenen Fehlergrenzen in guter Übereinstimmung mit dem zuvor bei $E = 14.50$ eV ermittelten Photoionisationsquerschnitt von $\text{Br}(^2\text{P})$.

4.4.4 Diskussion der Ergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der absolute Photoionisationsquerschnitt von $\text{Br}(^2\text{P})$ im Bereich des $(^1\text{D} + \varepsilon\ell)$ -Kontinuums experimentell untersucht und ein Wert von $\sigma_{\text{Br}}^I = 17 \pm 3$ Mb bei $E = 14.50$ eV bestimmt. Theoretische Untersuchungen auf Grundlage der R-Matrix Methode liefern für den Bereich zwischen der ^1D - und der ^1S -Schwelle ein Wert von $\sigma_{\text{Br}}^I = 42$ Mb bei $E = 14.50$ eV [30]. Rechnungen auf Grundlage des Multikonfigurations Hatree-Fock Verfahrens zeigen hier einen Wert von $\sigma_{\text{Br}}^I = 45$ Mb [196]. Diese theoretisch ermittelten Werte

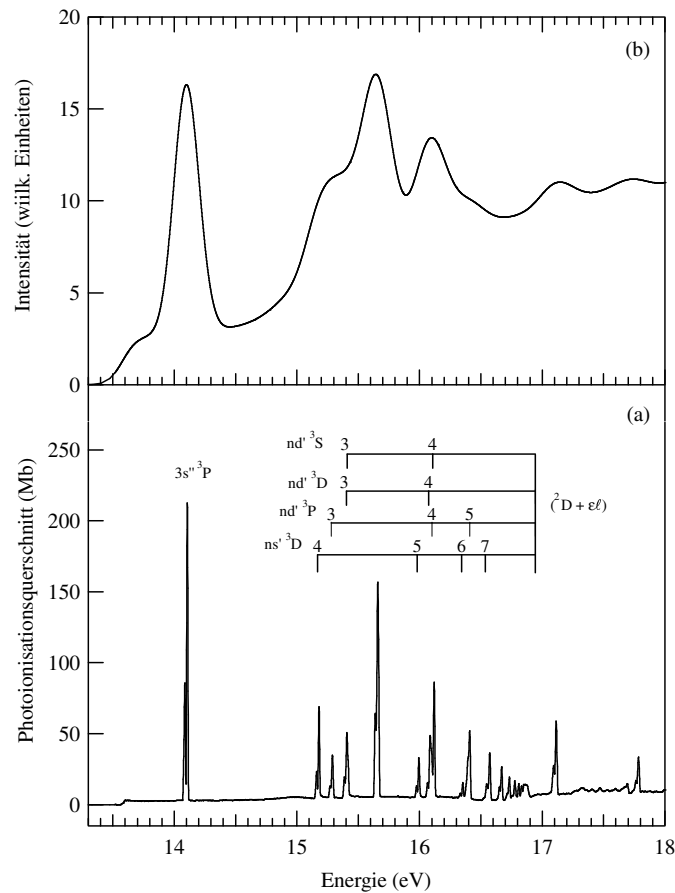


Abbildung 4.34: Photoionenausbeute von O^+ aus $O(^3P)$. (a) Photoionenausbeute von O^+ nach Dehmer et al. bei einer spektralen Auflösung von 0.04 nm [86]; (b) Verbreiterung von (a) auf eine spektrale Bandbreite von $\Delta\lambda = 1.5$ nm durch Faltung mit einem Gaußschen Linienprofil, um die Auflösung der Vakuum-UV-Lichtquelle bei den hier durchgeführten Experimenten zu berücksichtigen.

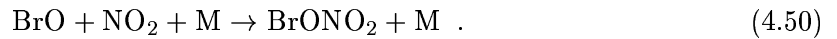
sind um den Faktor ≈ 2.6 größer im Vergleich zu dem hier experimentell bestimmten Wert. Für den Bereich oberhalb 1S -Schwelle wurde der absolute Photoionisationsquerschnitt bereits in zwei früheren Studien mittels Photoelektronenspektroskopie bestimmt [186, 187]. Van der Meer et al. ermittelten einen Wert von $\sigma_{Br}^I = 18.45 \pm 2.06$ Mb bei $E = 21.22$ eV [186]. Die Bestimmung des absoluten Photoionisationsquerschnitts erfolgte durch Bezugnahme auf den Photoionisationsquerschnitt von HBr. In Übereinstimmung damit fanden van der Meulen et al. $\sigma_{Br}^I = 19.11 \pm 4.59$ Mb bei $E = 21.22$ eV [187]. Theoretische Studien von Robicheaux und Green liefern bei dieser Photonenenergie einen Wert von $\sigma_{Br}^I = 32.5$ Mb [197], der ebenfalls fast doppelt so groß ausfällt im Vergleich zu den absoluten Photoionisationsquerschnitten aus

experimentellen Untersuchungen [186, 187].

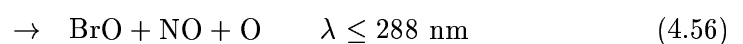
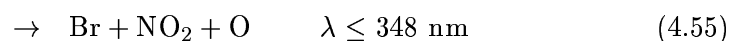
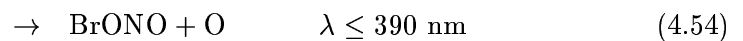
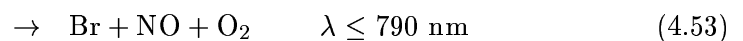
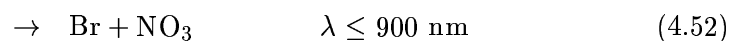
Dies zeigt, dass die theoretischen Methoden anscheinend große Atome nicht hinreichend genau beschreiben können, so dass es zu starken Abweichungen zwischen den Resultaten theoretischer Studien und dem hier experimentell ermittelten absoluten Photoionisationsquerschnitt kommt. Dies wurde bereits bei den Untersuchungen zur Photoionisation von $\text{Cl}(^2\text{P})$ beobachtet, während für $\text{O}(^1\text{D})$ eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment festgestellt werden konnte (siehe Abschnitt 4.1.4).

4.5 Photolyse von Bromnitrat

Bromnitrat (BrONO_2) ist ein atmosphärisches Spurengas, das als ein wichtiges Reservoir für chemisch reaktives Brom in der Stratosphäre angesehen wird. Es bildet sich durch die Reaktion von BrO-Radikalen mit NO_2 [198]:



Diese Reaktion bindet BrO-Radikale und macht sie somit nicht verfügbar für ozonzerstörende Reaktionszyklen, die z. B. durch die Kopplung mit dem ClO-Zyklus [199] oder dem HO_x -Zyklus auftreten können [200]. Für die Freisetzung von reaktivem Brom werden neben heterogenen Reaktionen [201, 202] auch dessen Freisetzung durch die Photolyse von BrONO_2 diskutiert. Der Absorptionsquerschnitt des BrONO_2 im Bereich des aktinischen Flusses der unteren Stratosphäre (siehe Abbildung 4.35) ist hinreichend hoch, um effizient photolysiert zu werden [184, 198, 203]. Die Photolyserate für BrONO_2 ist abhängig von Sonnenzenitwinkel, Höhe und Oberflächenalbedo, wobei z. B. eine atmosphärische Lebensdauer des BrONO_2 bezüglich der Photodissoziation von ≈ 6 Minuten für eine Höhe von 17 km und einer Oberflächenalbedo von 0.25 berechnet wird [184]. Daher wird hauptsächlich ein photolytischer Abbau dieses Moleküls erwartet, mit Ausnahme der Polarnacht, in der heterogene Prozesse an Bedeutung gewinnen. Für die Photolyse des BrONO_2 im UV-Bereich werden verschiedene Fragmentationskanäle diskutiert:



Die angegebenen Grenzwellenlängen ergeben sich aus den thermodynamischen Schwellen der jeweiligen Prozesse für die Bildung der Photoprodukte im Grundzustand [12]. Modellstudien

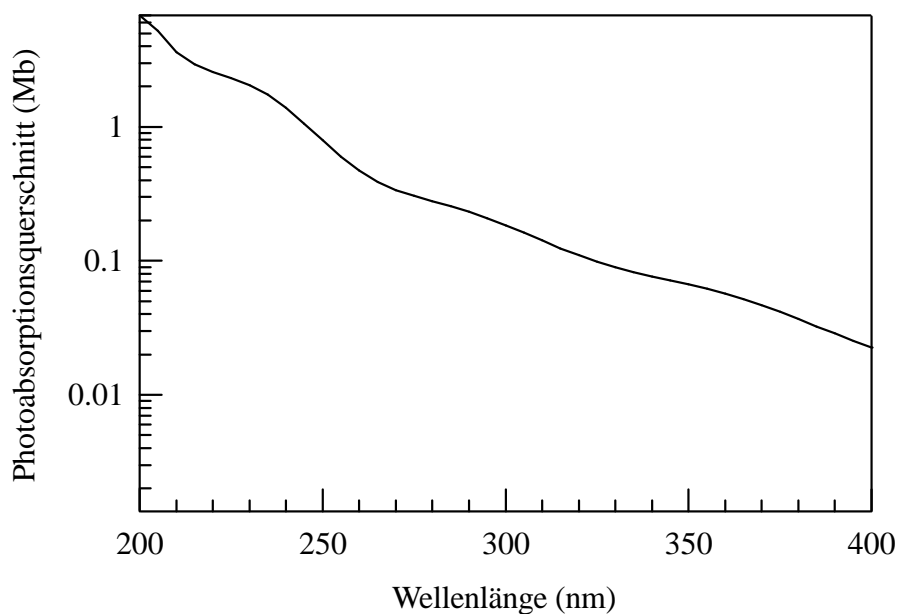


Abbildung 4.35: Photoabsorptionsquerschnitt von BrONO_2 im UV-Bereich [203].

haben gezeigt, dass bei der Photolyse von BrONO_2 in die Produkte $\text{Br} + \text{NO}_3$ durch den Fragmentationskanal 4.52 der nachfolgende Zyklus



für 20 % des durch die Chlor- und Brom-Chemie hervorgerufenen Ozonverlustes verantwortlich zu machen ist [203]. Dagegen trägt die Freisetzung von BrO-Radikalen bei der Photolyse von BrONO_2 als Umkehrung der Bildungsreaktion 4.50 in der Bilanz nicht zu einem Ozonabbau bei. Die genaue Kenntnis von primären Quantenausbeuten für die Freisetzung von Br und BrO ist daher von entscheidender Bedeutung für ein Verständnis des durch Brom initiierten

stratosphärischen Ozonabbaus und dessen Quantifizierung. Bisherige experimentelle Untersuchungen zur Photolyse des BrONO_2 liefern zum Teil widersprüchliche Ergebnisse [12,13,204]. In einer frühen unveröffentlichten Studie von Nickolaisen und Sander wurde die Photolyse von BrONO_2 mit Hilfe der Blitzlicht-Photolyse Technik untersucht [12]. Unter der Annahme, dass nur die Photolysekanäle $\text{Br} + \text{NO}_3$ und $\text{BrO} + \text{NO}_2$ auftreten, wurde für die breitbandige Photolyse in Reaktionszellen aus Quarz ($\lambda > 200 \text{ nm}$) und aus Pyrex ($\lambda > 300 \text{ nm}$) Quantenausbeuten von $\phi(\text{BrO}) = 0.71$ und $\phi(\text{Br}) = 0.29$ ermittelt. In einer neueren Untersuchung bestimmten Ravishankara und Mitarbeiter Quantenausbeuten für die Freisetzung von NO_3 bei der Photolyse von BrONO_2 für Anregungswellenlängen von $\lambda = 248 \text{ nm}$, $\lambda = 308 \text{ nm}$ und $\lambda = 352.5 \text{ nm}$ [13]. Die Experimente lieferten Quantenausbeuten von $\phi = 1.01 \pm 0.35$ bei $\lambda = 308 \text{ nm}$ bzw. $\phi = 0.92 \pm 0.43$ bei $\lambda = 352.5 \text{ nm}$ und zeigen somit im Gegensatz zu den Untersuchungen von Nickolaisen und Sander, dass bei der Photolyse von BrONO_2 im Wellenlängenbereich $\lambda > 300$ der Photolysekanal 4.52 von größerer Bedeutung ist. Die Untersuchungen wurden jedoch in einer Reaktionszelle im Druckbereich von 150 Torr bis 600 Torr durchgeführt, so dass unter diesen Bedingungen Folgereaktionen von primär gebildeten Photoprodukten mit BrONO_2 , wie z. B. $\text{Br} + \text{BrONO}_2 \rightarrow \text{Br}_2 + \text{NO}_3$, auftraten. In einer vor kurzem publizierten Studie wurden Quantenausbeuten für die Freisetzung von Br bestimmt: $\phi(\text{Br}) = 0.35 \pm 0.08$, $\phi(\text{Br}) = 0.65 \pm 0.14$, $\phi(\text{Br}) > 0.62$ und $\phi(\text{Br}) = 0.77 \pm 0.19$ für Anregungswellenlängen von $\lambda = 248 \text{ nm}$, $\lambda = 266 \text{ nm}$, $\lambda = 308 \text{ nm}$ bzw. $\lambda = 355 \text{ nm}$ [204]. Darüber hinaus wurden in der Arbeit Quantenausbeuten für die Freisetzung von BrO bei $\lambda = 266 \text{ nm}$ und $\lambda = 355 \text{ nm}$ bestimmt: $\phi(\text{BrO}) = 0.37 \pm 0.12$ bzw. $\phi(\text{BrO}) = 0.23 \pm 0.08$ [204]. Aufgrund der zum Teil voneinander abweichenden Ergebnisse der oben genannten Studien wurden Untersuchungen zur Photolyse von BrONO_2 im UV-Bereich durchgeführt. Die Experimente zielten auf die Bestimmung von primären Quantenausbeuten für die Freisetzung von Br und BrO nach Anregung im UV-Bereich unter stoßfreien Bedingungen. Die Resultate werden im Folgenden vorgestellt.

4.5.1 Photolyse-Massenspektren von BrONO_2

Die Abbildung 4.36 zeigt zunächst ein Photoionisations-Massenspektrum von BrONO_2 , das bei $E = 13.45 \text{ eV}$ ohne primäre Anregung im UV-Bereich aufgenommen wurde. Es werden Massensignale der Kationen NO^+ ($m/z = 30$; $t = 3.53 \mu\text{s}$), NO_2^+ ($m/z = 46$; $t = 4.36 \mu\text{s}$) und BrO^+ ($m/z = 95, 97$; $t = 6.25 \mu\text{s}, 6.32 \mu\text{s}$) in Folge der Photoionisation von BrONO_2

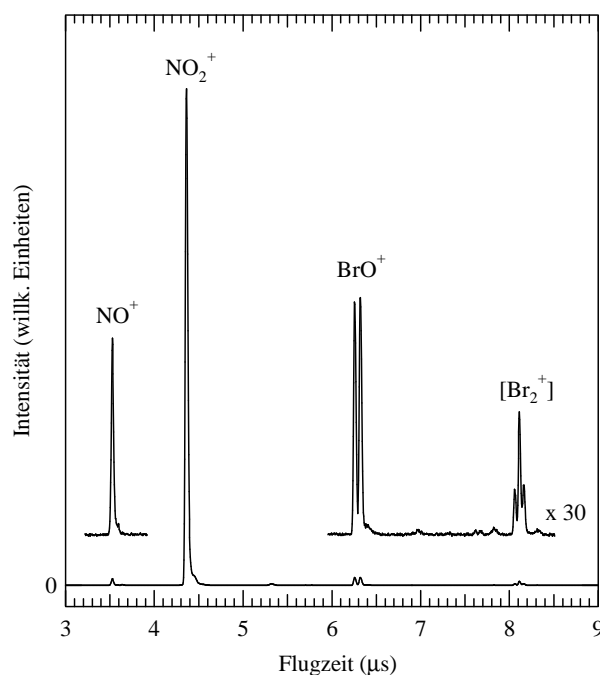


Abbildung 4.36: Photoionisations-Massenspektrum von BrONO_2 aufgenommen bei $E = 13.45$ eV. Die beobachteten Kationen von NO^+ , NO_2^+ und BrO^+ gehen auf die ionische Fragmentation von BrONO_2 zurück (Einzelheiten siehe Text).

beobachtet. Das Kation des Muttermoleküls ($m/z = 141, 143$; $t = 7.61 \mu\text{s}, 7.69 \mu\text{s}$) tritt mit sehr schwacher Intensität auf, wobei dessen Signalintensität $\approx 0.04\%$ der Intensität des NO_2^+ -Signals bei $E = 13.45$ eV beträgt. Dies ist in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen zur Photoionisation des BrONO_2 [160]. Die Ionisierungsenergie von BrONO_2 wurde durch He(I)-Photoelektronenspektroskopie bestimmt und beträgt $IE(\text{BrONO}_2) = 10.6$ eV [205]. Die Bildung von NO^+ , NO_2^+ und BrO^+ geht auf die ionische Fragmentation von BrONO_2 zurück. Die entsprechenden Prozesse und deren Auftrittsenergien sind aus Untersuchungen zur Photoionisation von BrONO_2 mittels Synchrotronstrahlung bekannt und werden in Tabelle 4.5 aufgeführt [160]. Der Einsatz der NO_2^+ -Bildung wurde in Referenz [160] bei $E = 10.6$ eV unmittelbar oberhalb der Ionisierungsenergie festgestellt, so dass das Kation des Muttermoleküls nur mit geringer Intensität auftritt. Ein Br^+ -Signal wurde bei der Photoionisation von BrONO_2 im Energiebereich $10 \text{ eV} \leq E \leq 20 \text{ eV}$ nicht beobachtet [160]. Daher lässt ein Br^+ -Signal in den nachfolgenden Photolyse-Massenspektren auf die neutrale Freisetzung von Br-Atomen bei der Photolyse von BrONO_2 schließen.

Tabelle 4.5: Ionische Fragmentationsprozesse von BrONO₂ nach Anregung im Vakuum-UV-Bereich und deren Auftrittsennergien [160].

Produkte	Auftrittsenergie (eV)
BrO + NO ₂ ⁺ + e ⁻	10.60
BrO ⁺ + NO ₂ + e ⁻	11.62
BrO + NO ⁺ + O + e ⁻	13.10

Die Abbildung 4.37 zeigt Photolyse-Massenspektren von BrONO₂ nach der primären Anregung im Bereich des aktinischen Flusses der unteren Stratosphäre bei $\lambda = 308$ nm. Die Photoionisation der neutralen Photolyseprodukte erfolgte bei $E = 13.45$ eV (Abbildung 4.37(a)), $E = 14.10$ eV (Abbildung 4.37(b)) bzw. $E = 11.20$ eV (Abbildung 4.37(c)). Alle drei Photolyse-Massenspektren zeigen eine Abnahme des NO₂⁺ Signals, die auf den photolytischen Abbau von BrONO₂ zurückzuführen ist. Dessen Photoabsorptionsquerschnitt beträgt $\sigma_{\text{BrONO}_2}^{\text{Abs}} \approx 0.15$ Mb bei $\lambda = 308$ nm [203]. Darüber hinaus wird in den Photolyse-Massenspektren 4.37(a) und 4.37(b) auch eine Abnahme der BrO⁺-Signale beobachtet. Dies ist ebenfalls auf den photolytischen Abbau des Muttermoleküls zurückzuführen, da BrO⁺ als ionisches Fragment von BrONO₂ dessen Verhalten widerspiegelt. Als Folge der Photolyse wird ein Br⁺-Signal beobachtet, das auf die Photoionisation von neutral gebildeten Br-Atomen zurückgeht. Die Ionisierungsenergie des atomaren Broms beträgt $IE(\text{Br}) = 11.184$ eV [31]. Für die Freisetzung von Br-Atomen kommen die Photolysekanäle 4.52, 4.53 und 4.55 in Frage. Der Photolysekanal 4.53, durch den darüber hinaus NO und O₂ freigesetzt werden können, kann ausgeschlossen werden, da weder NO⁺ noch O₂⁺ in den Photolyse-Massenspektren 4.37(a) und 4.37(b) beobachtet werden. Die Ionisierungsenergien von NO und O₂ betragen $IE(\text{NO}) = 9.2642$ eV bzw. $IE(\text{O}_2) = 12.0697$ eV [139], so dass deren neutrale Bildung durch Photoionisation bei $E = 13.45$ eV bzw. $E = 14.10$ eV nachgewiesen werden könnte. Der Photolysekanal 4.55 kann ebenfalls ausgeschlossen werden, da die Freisetzung von neutralem atomarem Sauerstoff nicht nachgewiesen wurde. Zum Nachweis der photolytischen Bildung von atomarem Sauerstoff im Grundzustand ³P bzw. im ersten angeregten Zustand ¹D wurden Photolyse-Massenspektren bei $E = 13.45$ eV bzw. bei $E = 14.10$ eV aufgenommen. Die Vakuum-UV-Photonenenergie von $E = 13.45$ eV ist geeignet, um selektiv O(¹D) durch Anregung des 2p³(²D)3d'-Zustands zu ionisieren [87]. Die Bildung von O(³P) lässt sich durch Anregung des Multiplett-Übergangs

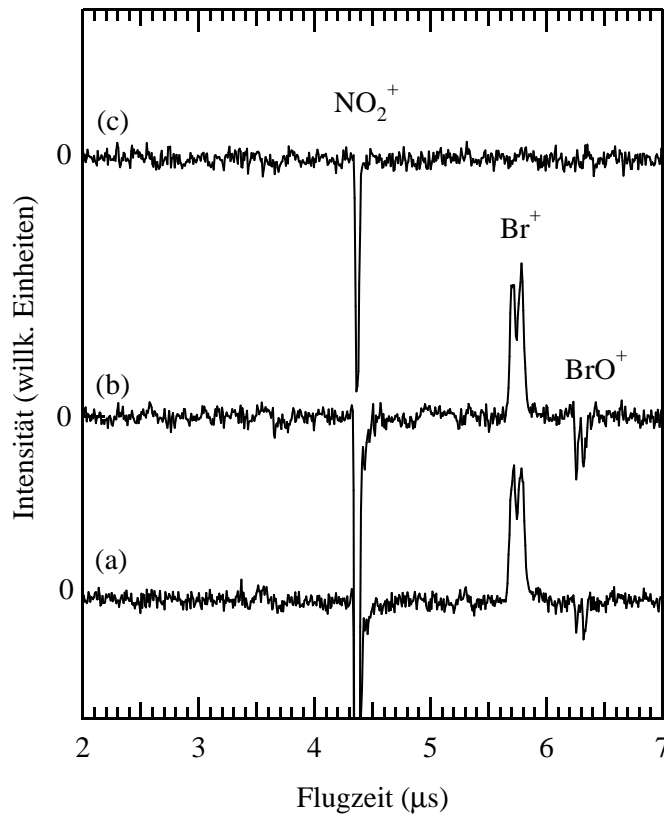


Abbildung 4.37: Photolyse-Massenspektren von BrONO_2 nach Anregung im Bereich des aktinischen Flusses der unteren Atmosphäre bei $\lambda = 308 \text{ nm}$. Die Photoionisation erfolgte bei (a) $E = 13.45 \text{ eV}$, (b) $E = 14.10 \text{ eV}$ und (c) $E = 11.20 \text{ eV}$. Die beobachteten Kationensignale werden auf den Photolyseprozess $\text{BrONO}_2 + h\nu \rightarrow \text{Br} + \text{NO}_3$ und die nachfolgende Photoionisation der Photoprodukte zurückgeführt.

$2p^4(^3P) \rightarrow 2p^33s''(^3P)$ von $\text{O}(^3P)$ bei $E = 14.10 \text{ eV}$, der durch Autoionisation zu einem intensiven O^+ -Signal führt, nachweisen [86]. Da das Photolyse-Massenspektrum bei $E = 13.45 \text{ eV}$ (Abbildung 4.37(a)) bzw. bei $E = 14.10 \text{ eV}$ (Abbildung 4.37(b)) kein O^+ -Signal zeigt, wird die photolytische Freisetzung von $\text{O}(^3P)$ bzw. $\text{O}(^1D)$ und somit der Photolysekanal 4.55 ausgeschlossen. Die neutrale Bildung von Br wird daher auf den Photolysekanal 4.52 zurückgeführt. Das Kation des für diesen Photolysekanal komplementären Photoprodukts NO_3^+ wird nicht in den Photolyse-Massenspektren in Abbildung 4.37 beobachtet, da NO_3^+ aufgrund ionischer Fragmentation nur mit sehr schwacher Intensität bei der Photoionisation auftritt [206]. Die Ionisierungsenergie von NO_3 beträgt $IE(\text{NO}_3) = 12.56 \pm 0.02 \text{ eV}$ [206]. Für die ionische Frag-

mentation kommen die Prozesse $\text{NO}_3 + h\nu \rightarrow \text{NO}_2^+ + \text{O} + \text{e}^-$ und $\text{NO}_3 + h\nu \rightarrow \text{NO}^+ + \text{O}_2 + \text{e}^-$ in Frage, für die sich die thermodynamischen Auftrittsenergien zu $AE(\text{NO}_2^+) = 9.77 \text{ eV}$ bzw. $AE(\text{NO}^+) = 9.45 \text{ eV}$ berechnen [139]. Beide Energien liegen unterhalb der Ionisierungsenergie von NO_3 , so dass dessen ionische Fragmentation unmittelbar oberhalb der Ionisierungsenergie einsetzen kann.

Die Bildung von neutralen BrO-Radikalen durch den Photolyse-Kanal 4.51 kann nicht aus den Photolyse-Massenspektren 4.37(a) und 4.37(b) abgeleitet werden, da zwei Prozesse die BrO^+ -Signale beeinflussen können: (i) Bei der Photoionisation von BrONO_2 tritt BrO^+ als ionisches Fragment auf. Aufgrund der Photolyse wird BrONO_2 im Ionisationsbereich abgebaut, so dass in den entsprechenden Photolyse-Massenspektren ein *negatives* BrO^+ -Signal erscheint. (ii) Bei der Photolyse kann neutrales BrO freigesetzt werden, dessen Photoionisation einen *positiven* Beitrag zu den BrO^+ -Signalen liefert. Die Auftrittsenergie für die Bildung von BrO^+ durch ionische Fragmentation von BrONO_2 beträgt $AE(\text{BrO}^+) = 11.62 \text{ eV}$ [160], während die Ionisierungsenergie des neutralen BrO $IE(\text{BrO}) = 10.46 \pm 0.02 \text{ eV}$ beträgt [66]. Es wurde daher die Vakuum-UV-Photonenenergie auf $E = 11.20 \text{ eV}$ herabgesetzt, um eindeutig die neutrale Freisetzung von BrO-Radikalen bei der Photolyse von BrONO_2 nachweisen zu können. Das entsprechende Photolyse-Massenspektrum 4.37(c) zeigt kein BrO^+ -Signal, so dass eine signifikante photolytische Bildung von BrO-Radikalen nach Anregung von BrONO_2 bei $\lambda = 308 \text{ nm}$ ausgeschlossen werden kann. Unter Berücksichtigung der Photoionisationsquerschnitte des atomaren Broms und des BrO-Radikals (siehe Abschnitt 4.4.3) kann für die photolytische Bildung von BrO eine obere Quantenausbeute angegeben werden: $\phi(\text{BrO}) < 0.05$.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass bei der Photolyse von BrONO_2 ausschließlich der Photolysekanal $\text{Br} + \text{NO}_3$ bei $\lambda = 308 \text{ nm}$ nachgewiesen wurde. Dessen Quantenausbeute wurde unter Berücksichtigung der Photoionisationsquerschnitte von BrO und Br zu $\phi(\text{Br}) > 0.95$ bestimmt. Dieses Resultat ist konsistent mit der von Ravishankara und Mitarbeitern ermittelten Quantenausbeute von $\phi(\text{NO}_3) = 1.01 \pm 0.35$ bei $\lambda = 308 \text{ nm}$ für die Freisetzung NO_3 [13].

4.5.2 Diskussion von atmosphärischen Implikationen

Aus Modellrechnungen zur Photolyserate von BrONO_2 für typische Bedingungen im Sommer bei 20 km Höhe und 40° N ist bekannt, dass die Photolyse im wesentlichen im Wel-

lenlängenbereich von 300 nm bis 500 nm stattfindet, wobei das Maximum der Photolyserate bei ≈ 320 nm liegt [203]. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Photolyse von BrONO_2 zeigen, dass bei $\lambda = 308$ nm ausschließlich die Photoprodukte $\text{Br} + \text{NO}_3$ gebildet werden. Es kann davon ausgegangen werden, dass dieser Photolysekanal über den gesamten aktinischen Bereich der unteren Stratosphäre dominiert. Dies ist zum einen begründet durch die von Ravishankara und Mitarbeitern ermittelte Quantenausbeute für die Bildung von NO_3 , die $\phi = 0.92 \pm 0.43$ bei $\lambda = 352.2$ nm beträgt [13]. Zum anderen kann in Analogie zur Photolyse von ClONO_2 , die im längerwelligen Spektralbereich vorzugsweise zur Dissoziation der Cl-O-Bindung führt [12], auch für BrONO_2 von einer bevorzugten Spaltung der Br-O-Bindung ausgegangen werden. Durch die Photolyse von BrONO_2 in die Produkte $\text{Br} + \text{NO}_3$ wird ein ozonerstörender Reaktionszyklus initiiert, der in den Gleichungen 4.57 bis 4.61 zusammengefasst ist. Die Bedeutung dieses Zyklusses für den Abbau des stratosphärischen Ozons wird durch Modellrechnungen dokumentiert, deren Ergebnisse in Abbildung 4.38 dargestellt sind [203]. Die Abbildung zeigt den Anteil des im Rahmen dieser Arbeit detektierten Photolysekanals von BrONO_2 am Gesamt ozonabbau, der auf die Chlor- und Brom-Chemie zurückgeht. Dabei wird die Photolyse von BrONO_2 für bis zu 20 % des Gesamt ozonabbaus verantwortlich gemacht. Insbesondere für Höhen unterhalb von 20 km ist der Beitrag von BrONO_2 dominant gegenüber dem Beitrag durch ClONO_2 und zeigt somit die Bedeutung dieses Ozonabbaumechanismus.

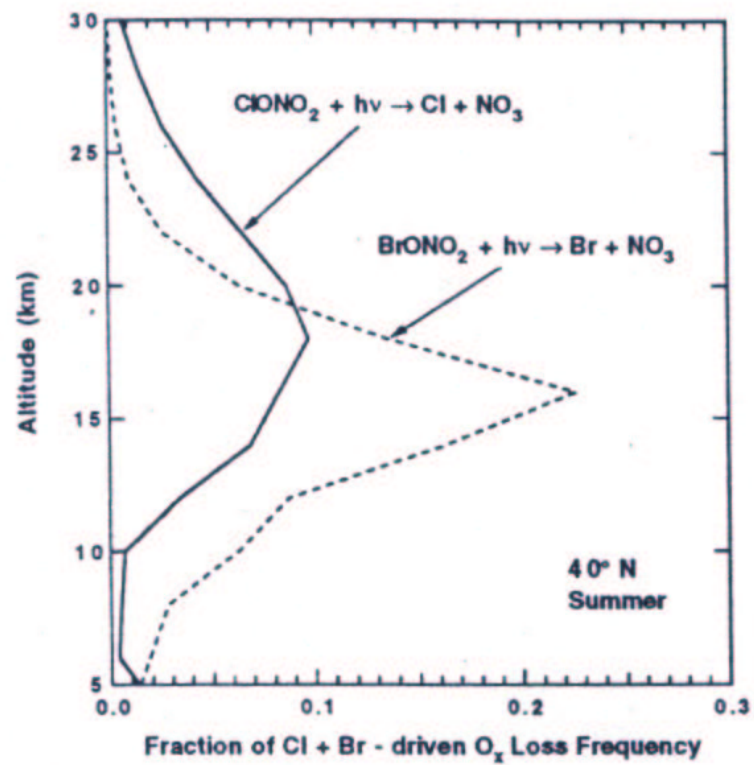


Abbildung 4.38: Modellrechnungen zur Bedeutung der Photolyse von BrONO₂ und ClONO₂ für den stratosphärischen Ozonabbau [203]. Nähere Einzelheiten siehe Text.

Kapitel 5

Zusammenfassung der Ergebnisse

Die primäre Photolyse von atmosphärischen Spurengasen wurde in Laborexperimenten untersucht. Hierfür kam gepulste Laserstrahlung im nahen UV zum Einsatz. Der Nachweis der gebildeten Photoprodukte gelang durch Ein-Photon-Ionisation mit zeitkorrelierter Vakuum-UV-Strahlung in Kombination mit Photoionisations-Massenspektrometrie. Im einzelnen wurden die atmosphärischen Spurengase Chlormonoxid (ClO) und sein Dimer (Cl₂O₂), Nitrylchlorid (ClNO₂), Brommonoxid (BrO) und Bromnitrat (BrONO₂) untersucht. Die Photodissoziation des ClO- und des BrO-Radikals wurde genutzt, um grundlegend die Photoionisationseigenschaften derjenigen atomaren Photolyseprodukte zu studieren, die sich auch aus den anderen Spurengasen photolytisch bilden. Es konnten die folgenden Ergebnisse erzielt werden:

1. Es wurden die Photolyseprodukte des ClO-Radikals identifiziert. Dabei wurden nach Anregung des $X(^2\Pi) \rightarrow A(^2\Pi)$ -Übergangs von ClO die neutralen Photoprodukte Cl(²P) und O(³P) bzw. O(¹D) zustandsselektiv durch resonante und nicht-resonante Photoionisation nachgewiesen. Für die Bildung von O(¹D) wurde der Einsatz bei $\lambda = 263.71 \pm 0.01$ nm beobachtet, der auf die direkte Photodissoziation thermischer ClO-Radikale im $A(^2\Pi_{3/2})$ -Zustand zurückgeführt wurde [207,208].
2. Durch Photodissoziation des ClO-Radikals und nachfolgende zeitkorrelierte Ein-Photon-Ionisation der Photolyseprodukte wurden erstmals absolute Photoionisationsquerschnitte für ClO($X(^2\Pi, v'' = 0)$) und O(¹D) experimentell ermittelt. Darüber hinaus wurde der absolute Photoionisationsquerschnitt von Cl(²P) bestimmt und mit Ergebnissen theoretischer Studien verglichen. Die Zuverlässigkeit des ermittelten Wertes von Cl(²P) kann-

te durch ergänzende Photolyse-Experimente mit molekularem Chlor bei $\lambda = 308$ nm bestätigt werden [208]. Diese Resultate bilden unter anderem die Grundlage für eine quantitative Untersuchung der Photolyse des ClO-Dimers und des Nitrylchlorids.

3. Die Stabilität des ClO-Dimers wurde mittels Photoionisations-Massenspektrometrie untersucht und die Bindungsenergie $D(\text{ClO-OCl})$ ermittelt. Dies erfolgte, indem die Auftrittsenergie für das ionischen Fragment ClO^+ aus ClOOCl bestimmt und mit der Ionisierungsenergie des ClO-Radikals verglichen wurde. Aus der Differenz konnte für stratosphärische Temperaturen ($T = 190$ K) ein Wert von $D(\text{ClO-OCl}) = 67.9 \pm 4$ kJ/mol abgeleitet werden, der kleiner ist als der zur Zeit für die Modellierung des stratosphärischen Ozonabbaus empfohlene Wert [57]. Aus der gemessenen Bindungsenergie des ClO-Dimers wurde die thermodynamische Gleichgewichtskonstante der Dimerisierung zu $K_{eq}^{190} = 3.14 \cdot 10^{-9} \frac{3.95 \cdot 10^{-8}}{2.49 \cdot 10^{-10}} \text{ cm}^3/\text{Molekül}$ ermittelt. Aus der geringeren Bindungsenergie folgt ein geringeres Mischungsverhältnis von ClOOCl in der Stratosphäre unter Bedingungen, bei denen das Mischungsverhältnis durch die thermodynamische Gleichgewichtslage festlegt wird; dies ist insbesondere bei Abwesenheit von Sonnenlicht, also während der Polarnacht bzw. bei hohen solaren Zenitwinkeln, der Fall.
4. Die Photolyse des ClO-Dimers wurde hinsichtlich der Freisetzung von atomarem Chlor bzw. ClO-Radikalen in konkurrierenden Photolysekanälen untersucht. Dabei wurde im Bereich des aktinischen Flusses der unteren Stratosphäre ($\lambda > 290$ nm) bei $\lambda = 308$ nm sowie bei $\lambda = 250$ nm ausschließlich der Photolysekanal $\text{ClOOCl} + h\nu \rightarrow 2 \text{ Cl} + \text{O}_2$ mit einer Quantenausbeute von $\phi(2 \text{ Cl} + \text{O}_2) > 0.97$ beobachtet. Im Gegensatz zu früheren Studien wurde keine photolytische Bildung von ClO-Radikalen nachgewiesen ($\phi(\text{ClO} + \text{ClO}) < 0.03$), so dass diese Photolyse-Experimente einen stärkeren Beitrag des ClO-Dimer Zyklusses zum polaren Ozonabbau aufzeigen als dies aus früheren Arbeiten folgt [10].
5. Zur Identifizierung der Photolyseprodukte des Nitrylchlorids (ClNO_2) wurde zunächst die Photoionisation des ClNO_2 im Vakuum-UV-Bereich ($10 \text{ eV} \leq E \leq 22 \text{ eV}$) untersucht. Dabei konnten die Auftrittsenergien der ionischen Fragmente NO_2^+ ($AE(\text{NO}_2^+) = 11.69 \pm 0.05 \text{ eV}$), NO^+ ($AE(\text{NO}^+) = 13.93 \pm 0.07 \text{ eV}$) und Cl^+ ($AE(\text{Cl}^+) = 16.0 \pm 0.1 \text{ eV}$) aus partiellen Photoionenausbeuten bestimmt werden. Da unterhalb einer Anregungsenergie von 16 eV weder Cl^+ noch O^+ als ionische Fragmente von ClNO_2 nachgewiesen

wurden, konnte deren Auftreten bei den anschließenden Untersuchungen zur Photofragmentation im nahen UV die photolytische Freisetzung von atomarem Sauerstoff bzw. atomarem Chlor anzeigen.

6. Die Photolyse von ClNO_2 wurde im Bereich des aktinischen Flusses bei $\lambda = 308$ nm sowie bei $\lambda = 240$ nm untersucht. Dabei wurden die atomaren Photolyseprodukte $\text{Cl}(^2\text{P})$ und $\text{O}(^3\text{P})$ nachgewiesen und deren Bildung bei $\lambda = 308$ nm auf die konkurrierenden Photolysekanäle $\text{ClNO}_2 + h\nu \rightarrow \text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NO}_2$ bzw. $\text{ClNO}_2 + h\nu \rightarrow \text{ClNO} + \text{O}(^3\text{P})$ zurückgeführt. Für $\lambda = 240$ nm kann zudem der Zerfallskanal $\text{ClNO}_2 + h\nu \rightarrow \text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NO} + \text{O}(^3\text{P})$ auftreten. Mit Hilfe der Photoionisationsquerschnitte von $\text{Cl}(^2\text{P})$ und $\text{O}(^3\text{P})$ wurden primäre Quantenausbeuten bzw. Teilchenzahlverhältnisse für die Photolyse von ClNO_2 bestimmt: $\phi(\text{Cl} + \text{NO}_2) = 0.96 \pm 0.10$ und $\phi(\text{ClNO} + \text{O}(^3\text{P})) = 0.04 \pm 0.02$ bei $\lambda = 308$ nm bzw. $N(\text{Cl})/N(\text{O}) = 0.77_{-0.04}^{+0.03} : 0.23_{-0.03}^{+0.04}$ bei $\lambda = 240$ nm. Es wurde keine photolytische Freisetzung von atomarem Sauerstoff im ersten angeregten Zustand ^1D nachgewiesen. Die Untersuchungen zeigen, dass die Photolyse von ClNO_2 eine Quelle für freie Chlor-Atome in der Atmosphäre ist und daher unter anderem die Photooxidationskapazität der Troposphäre beeinflussen kann [209].
7. Die Photodissoziation des BrO -Radikals im Bereich des $\text{X}(^2\Pi) \rightarrow \text{A}(^2\Pi)$ Übergangs in die atomaren Produkte $\text{Br}(^2\text{P}) + \text{O}(^3\text{P})$ wurde genutzt, um absolute Photoionisationsquerschnitte von $\text{Br}(^2\text{P})$ und $\text{BrO}(\text{X}(^2\Pi))$ zu bestimmen. Die Ergebnisse wurden mit theoretischen Studien verglichen und bilden unter anderem die Grundlage für die Quantifizierung der Photolyse des Bromnitrats.
8. Die Photolyse von Bromnitrat (BrONO_2) wurde im Bereich des aktinischen Flusses der unteren Atmosphäre bei $\lambda = 308$ nm untersucht. Dabei wurde ausschließlich der Photolysekanal $\text{BrONO}_2 + h\nu \rightarrow \text{Br} + \text{NO}_3$ ($\phi(\text{Br} + \text{NO}_3) \geq 0.95$) nachgewiesen. Es wurde keine Freisetzung von BrO -Radikalen ($\phi(\text{BrO}) \leq 0.05$) beobachtet. Die Photolyse von BrONO_2 stellt daher eine Quelle für atomares Brom dar, das in katalytischen Reaktionszyklen zur stratosphärischen Ozonzerstörung beiträgt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Daten zur Photolyse von ClOCl , ClNO_2 und BrONO_2 sowie zur thermischen Stabilität des ClOCl ermittelt, die in der Literatur zum Teil kontrovers diskutiert wurden. Die Resultate können daher zur Verfeinerung atmosphärischer

Modelle und deren Prognosefähigkeit beitragen. Darüber hinaus können die Ergebnisse auch einen Beitrag zur zuverlässigen Interpretation von Ergebnissen aus Feldstudien leisten.

Literaturverzeichnis

- [1] U. Platt, *Water, Air & Soil Pollution* **123**, 229 (2000).
- [2] S. Solomon, *Rev. Geophys.* **37**, 275 (1999).
- [3] H. K. Roscoe, K. Kreher und U. Friess, *Geophys. Res. Lett.* **28**, 2911 (2001).
- [4] J. G. Anderson, D. W. Toohy und W. H. Brune, *Science* **251**, 39 (1991).
- [5] R. P. Wayne, G. Poulet, P. Biggs, J. P. Burrows, R. A. Cox, P. J. Crutzen, G. D. Hayman, M. E. Jenkin, G. Le Bras, G. K. Moortgat, U. Platt und R. N. Schindler, *Atmos. Environ.* **29**, 2675 (1995).
- [6] C. Zetzsch und K. H. Becker, *Das luftchemische Verhalten von flüchtigen Organohalogen-Verbindungen*, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1989.
- [7] R. A. Cox und G. D. Hayman, *Nature* **332**, 796 (1988).
- [8] M. J. Molina, A. J. Colussi, L. T. Molina, R. N. Schindler und T. L. Tso, *Chem. Phys. Lett.* **173**, 310 (1990).
- [9] I. J. Eberstein, *Geophys. Res. Lett.* **17**, 721 (1990).
- [10] T. A. Moore, M. Okumura, J. W. Seale und T. K. Minton, *J. Phys. Chem. A* **103**, 1691 (1999).
- [11] L. T. Molina und M. J. Molina, *J. Phys. Chem. A* **91**, 433 (1987).
- [12] W. B. DeMore, S. P. Sander, D. M. Golden, R. F. Hampson, M. J. Kurylo, C. J. Howard, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb und M. J. Molina, *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modelling, Evaluation No. 12*, Jet Propulsion Lab. 97-4, 1997.

- [13] M. H. Harwood, J. B. Burkholder und A. R. Ravishankara, *J. Phys. Chem. A* **102**, 1309 (1998).
- [14] H. H. Nelson und H. S. Johnston, *J. Phys. Chem. A* **85**, 3891 (1981).
- [15] A. Furlan, M. A. Haeberli und J. R. Huber, *J. Phys. Chem. A* **104**, 10392 (2000).
- [16] H. S. Johnston, C. E. Miller, B. Y. Oh, K. O. Patten Jr. und W. N. Sisk, *J. Phys. Chem. A* **97**, 9890 (1993).
- [17] W. Behnke, C. George, V. Scheer und C. Zetzsch, *J. Geophys. Res. D* **102**, 3795 (1997).
- [18] D. J. Fish und M. R. Burton, *J. Geophys. Res. D* **102**, 25537 (1997).
- [19] L. Goldfarb, A.-M. Schmoltner, M. K. Gilles, J. B. Burkholder und A. R. Ravishankara, *J. Phys. Chem. A* **101**, 6658 (1997).
- [20] R. J. Yokelson, J. B. Burkholder, R. W. Fox und A. R. Ravishankara, *J. Phys. Chem. A* **101**, 6667 (1997).
- [21] R. T. Carter, A. Hallou und J. R. Huber, *Chem. Phys. Lett.* **310**, 166 (1999).
- [22] H. F. Davis und Y. T. Lee, *J. Phys. Chem. A* **100**, 30 (1996).
- [23] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu und F. Lalöe, *Quantum Mechanics*, Bd. 1, Wiley, New York, 1993.
- [24] H. Friedrich, *Theoretical Atomic Physics*, Springer, Berlin, 1990.
- [25] B. H. Bransden und C. J. Joachain, *Physics of Atoms and Molecules*, Longman, London, 1983.
- [26] R. D. Cowan, *The Theory of Atomic Structure and Spectra*, University of California Press, Berkeley, 1981.
- [27] W. Kutzelnigg, *Einführung in die Theoretische Chemie*, Bd. 1, Verlag Chemie, Weinheim, 1975.
- [28] E. U. Condon und G. H. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge University Press, Cambridge, 1979.

- [29] J. M. Hollas, *Modern Spectroscopy*, Wiley, Chichester, 1986.
- [30] F. Robicheaux und C. H. Greene, *Phys. Rev. A* **46**, 3821 (1992).
- [31] R. L. Kelly, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **16**, 1 (1987).
- [32] C. E. Moore und J. W. Gallagher, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, 1993.
- [33] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, Krieger, Malabar, 1991.
- [34] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, I. Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, Princeton, 1950.
- [35] H. Lefebvre-Brion und R. W. Field, *Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecules*, Academic Press, Orlando, 1986.
- [36] G. V. Marr, *Photoionization Processes in Gases*, Academic Press, New York, 1967.
- [37] M. Kutzner, Many-Electron Effects in Photoionization, in *VUV and Soft X-Ray Photoionization*, Hrsg. U. Becker und D. Shirley, Seite 47, Plenum Press, New York, 1996.
- [38] M. Y. Amusia, Theory of Photoionization: VUV and Soft X-Ray Frequency Region, in *VUV and Soft X-Ray Photoionization*, Hrsg. U. Becker und D. Shirley, Seite 1, Plenum Press, New York, 1996.
- [39] H. G. Kuhn, *Atomic Spectra*, Longman, London, 1962.
- [40] R. Schinke, *Photodissociation Dynamics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1993.
- [41] B. J. Finlayson-Pitts und J. N. Pitts Jr., *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*, Wiley, New York, 1986.
- [42] J. C. Traeger und R. G. McLoughlin, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 3647 (1981).
- [43] H. M. Rosenstock, K. Draxl, B. W. Steiner und J. T. Heron, *J. Phys. Chem. Ref. Data Suppl. 1* **6** (1977).

- [44] R. Flesch, M. C. Schürmann, M. Hunnekuhl, H. Meiss, J. Plenge und E. Rühl, *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 1319 (2000).
- [45] M. C. Schürmann, *Photoionisationsmassenspektrometrie Primärer Photolyseprodukte*, Dissertation, Universität Osnabrück, 2001.
- [46] J. T. Costello, J.-P. Mosnier, E. T. Kennedy, P. K. Carroll und G. O'Sullivan, *Phys. Scr.* **T34**, 77 (1991).
- [47] J. A. R. Samson, *Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy*, Wiley, New York, 1967.
- [48] W. C. Wiley und I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.* **26**, 1150 (1955).
- [49] J. B. Burkholder, J. J. Orlando und C. J. Howard, *J. Phys. Chem. A* **94**, 687 (1990).
- [50] P. Bemand, M. Clyne und R. Watson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **69**, 1302 (1973).
- [51] R. I. Derby und W. S. Hutchinson, *Inorg. Synth.* **4**, 152 (1953).
- [52] V. H. Dibeler, J. A. Walker, K. E. McCulloh und H. M. Rosenstock, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **7**, 209 (1971).
- [53] R. Flesch, E. Rühl, K. Hottmann und H. Baumgärtel, *J. Phys. Chem. A* **97**, 837 (1993).
- [54] M. Schwell, H. W. Jochims, B. Wassermann, U. Rockland, R. Flesch und E. Rühl, *J. Phys. Chem. A* **100**, 10070 (1996).
- [55] J. A. R. Samson und G. C. Angel, *J. Phys. Chem. A* **86**, 1814 (1987).
- [56] M. Birk, R. Friedl, E. Cohen, H. Pickett und S. P. Sander, *J. Chem. Phys. A* **91**, 6588 (1989).
- [57] S. P. Sander, R. R. Friedl, W. B. DeMore, D. M. Golden, M. J. Kurylo, R. F. Hampson, R. E. Huie, G. K. Moortgat, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb und M. J. Molina, *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modelling, Evaluation No. 13*, Jet Propulsion Lab. 00-3, 2000.
- [58] M. Volpe und H. S. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 3903 (1956).
- [59] J. Orphal, M. Morillon-Chapey und G. Guelachvili, *J. Mol. Spectrosc.* **165**, 315 (1994).

- [60] M. A. Tolbert, M. J. Rossi und D. M. Golden, *Science* **240**, 1018 (1988).
- [61] D. L. Bernitt, R. H. Miller und I. C. Hisatsune, *Spectrochim. Acta A* **23**, 237 (1967).
- [62] J. R. During, Y. H. Kim, G. A. Guirgis und J. K. McDonald, *Spectrochim. Acta A* **50**, 463 (1994).
- [63] M. H. Harwood, R. L. Jones, R. A. Cox, E. Lutman und O. V. Rattigan, *J. Photochem. Photobiol. A* **73**, 167 (1993).
- [64] K. Shibuya, S. Suzuki, T. Imamura und I. Koyano, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **6**, 993 (1972).
- [65] M. Clyne, P. B. Monkhouse und L. W. Townsend, *Int. J. Chem. Kinetics* **8**, 425 (1976).
- [66] P. S. Monks, L. J. Stief, M. Krauss, S. C. Kuo und R. B. Klemm, *Chem. Phys. Lett.* **211**, 416 (1993).
- [67] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, 1992.
- [68] J. Berkowitz, *Photoabsorption, Photoionization and Photoelectron Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1979.
- [69] W. Wilson und K. Christie, *Inorg. Chem.* **26**, 1573 (1987).
- [70] C. Schack, *Inorg. Chem.* **6**, 1938 (1967).
- [71] M. J. Prather und R. T. Watson, *Nature* **344**, 729 (1990).
- [72] W. H. Brune, J. G. Anderson, W. D. Toohey, D. W. Fahey, S. R. Kawa, R. L. Jones, D. S. McKenna und L. R. Poole, *Science* **252**, 1260 (1991).
- [73] S. Solomon, *Nature* **347**, 347 (1990).
- [74] R. S. Stolarski und R. J. Cicerone, *Can. J. Chem.* **52**, 1620 (1974).
- [75] R. A. Durie und D. A. Ramsay, *Can. J. Phys.* **36**, 35 (1958).
- [76] J. A. Coxon, W. E. Jones und E. G. Skolnik, *Can. J. Phys.* **54**, 1043 (1976).
- [77] J. A. Coxon und D. A. Ramsay, *Can. J. Phys.* **54**, 1034 (1976).
- [78] S. A. Barton, J. A. Coxon und U. K. Roychowdhury, *Can. J. Phys.* **62**, 473 (1984).

- [79] P. W. McLoughlin, C. R. Park und J. R. Wiesenfeld, *J. Mol. Spectrosc.* **162**, 307 (1993).
- [80] S. Sander und R. R. Friedl, *J. Phys. Chem. A* **93**, 4764 (1989).
- [81] A. Toniolo, M. Persico und D. Pitea, *J. Chem. Phys.* **112**, 2790 (2000).
- [82] W. H. Howie, I. C. Lane, S. M. Newman, D. A. Johnson und A. J. Orr-Ewing, *Chem. Phys. Phys. Chem.* **1**, 3079 (1999).
- [83] I. C. Lane, W. H. Howie und A. J. Orr-Ewing, *Chem. Phys. Phys. Chem.* **1**, 3087 (1999).
- [84] G. C. Angel und J. A. R. Samson, *Phys. Rev. A* **38**, 5578 (1988).
- [85] J. A. R. Samson und P. N. Pareek, *Phys. Rev. A* **31**, 1470 (1985).
- [86] P. M. Dehmer und J. Berkowitz, *J. Chem. Phys.* **59**, 5777 (1973).
- [87] R. Flesch, M. C. Schürmann, J. Plenge, M. Hunnekuhl, H. Meiss und E. Rühl, *Phys. Rev. A* **71**, 1319 (2000).
- [88] J. I. Steinfeld, S. M. Golden und J. W. Gallagher, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **16**, 911 (1987).
- [89] E. U. Condon und H. Odabasi, *Atomic Structure*, Cambridge University Press, Cambridge, 1980.
- [90] K. B. S. Eriksson und H. B. Isberg, *Ark. Fys.* **37**, 221 (1968).
- [91] R. E. Huffman, J. C. Larrabee und Y. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **47**, 4462 (1967).
- [92] M. Mandelman und R. W. Nicholls, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **17**, 483 (1977).
- [93] P. Zou, H. Kim und S. W. North, *J. Chem. Phys.* **116**, 4176 (2002).
- [94] S. Schmidt, T. Benter und R. N. Schindler, *Chem. Phys. Lett.* **282**, 292 (1998).
- [95] R. J. LeRoy und G. T. Kraemer, *Chem. Phys. Res. Report CP-650-R*, University of Waterloo, Waterloo, Ont., Canada, 2001.

- [96] J. O. Arnold, E. E. Whiting und S. R. Langhoff, *J. Chem. Phys.* **66**, 4459 (1977).
- [97] M. Glass-Maujean, *Phys. Rev. A* **33**, 342 (1986).
- [98] M. Glass-Maujean, P. Guyon und J. Breton, *Phys. Rev. A* **33**, 346 (1986).
- [99] D. H. Burde, R. A. McFarlane und J. R. Wiesenthal, *Phys. Rev. A* **10**, 1917 (1974).
- [100] A. Balakrishnan, V. Smith und B. P. Stoicheff, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2149 (1992).
- [101] S. T. Gibson, B. R. Lewis, K. G. H. Baldwin und J. H. Carver, *J. Chem. Phys.* **94**, 1060 (1991).
- [102] J. L. Kohl, G. P. Lafyatis, H. P. Palenius und W. H. Parkinson, *Phys. Rev. A* **18**, 571 (1978).
- [103] F. J. Comes, F. Speier und A. Elzer, *Z. Naturforsch.* **23a**, 125 (1968).
- [104] M. I. A. Hussein, D. M. P. Holland, K. Codling, P. R. Woodruff und E. Ishiguro, *J. Phys. B* **18**, 2827 (1985).
- [105] J. L. Dehmer, P. M. Dehmer und W. A. Chupka, *J. Chem. Phys.* **67**, 1782 (1977).
- [106] R. P. Saxon, R. K. Nesbet und C. J. Noble, *Phys. Rev. A* **39**, 1156 (1989).
- [107] K. L. Bell, P. G. Burke, A. Hibbert und A. E. Kingston, *J. Phys. B* **22**, 3197 (1989).
- [108] K. Butler und C. J. Zeippen, *Astron. Astrophys.* **234**, 569 (1990).
- [109] R. Flesch, M. C. Schürmann, J. Plenge, M. Hunnekuhl, H. Meiss und E. Rühl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 5423 (1999).
- [110] B. Ruscic und J. Berkowitz, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 675 (1983).
- [111] D. Maric, J. P. Burrows, R. Meller und G. K. Moortgat, *J. Photochem. Photobiol. A* **70**, 205 (1993).
- [112] J. G. Calvert und J. N. Pitts Jr., *Photochemistry*, Wiley, New York, 1966.
- [113] S. T. Manson, A. Msezane, A. F. Starace und S. Shahabi, *Phys. Rev. A* **20**, 1005 (1979).
- [114] E. R. Brown, S. L. Carter und H. P. Kelly, *Phys. Rev. A* **21**, 1237 (1980).

- [115] S. S. Tayal, Phys. Rev. A **47**, 182 (1993).
- [116] P. van der Meulen, M. O. Krause, C. D. Caldwell, S. B. Whitfield und C. A. de Lange, Phys. Rev. A **46**, 2468 (1992).
- [117] M. P. McGrath, K. C. Clemitshaw, F. S. Rowland und W. J. Hehre, J. Phys. Chem. A **94**, 6126 (1990).
- [118] T. J. Lee, C. M. Rohlfing und J. E. Rice, J. Chem. Phys. **97**, 6593 (1992).
- [119] D. J. Lary, J. Geophys. Res. D **102**, 21515 (1997).
- [120] W. B. DeMore und E. Tschuikow-Roux, J. Phys. Chem. A **94**, 5858 (1990).
- [121] A. Toniolo, M. Persico und D. Pitea, J. Chem. Phys. **104**, 7278 (2000).
- [122] J. F. Stanton und R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. **98**, 9335 (1993).
- [123] J. M. Pierson, K. A. McKinney, D. W. Toohey, J. Margitan, U. Schmidt, A. Engel und P. A. Newman, J. Atmos. Chem. **32**, 61 (1996).
- [124] L. M. Avallone und D. W. Toohey, J. Geophys. Res. D **106**, 10411 (2001).
- [125] D. T. Shindell und R. L. de Zafra, J. Geophys. Res. D **101**, 1475 (1996).
- [126] G. Hansen, T. Svenoe, M. P. Chipperfield, A. Dahlback und U.-P. Hoppe, Geophys. Res. Lett. **24**, 799 (1997).
- [127] T. Woyke, R. Müller, F. Stroh, D. S. McKenna, A. Engel, J. J. Margitan, M. Rex und K. S. Carslaw, J. Geophys. Res. D **104**, 18755 (1999).
- [128] G. Becker, R. Müller, D. S. McKenna, M. Rex, K. S. Carslaw und H. Oelhaf, J. Geophys. Res. D **105**, 15175 (2000).
- [129] J. Wu und A. E. Dressler, J. Geophys. Res. D **106**, 3195 (2001).
- [130] B. Vogel, F. Stroh, J.-U. Grooß, R. Müller, D. S. McKenna, M. Müller, D. Toohey, G. Toon und J. Karlu, J. Geophys. Res. **submitted** (2002).
- [131] N. Basco und J. E. Hunt, Int. J. Chem. Kinet. **11**, 649 (1979).
- [132] S. L. Nickolaisen, R. R. Friedl und S. P. Sander, J. Phys. Chem. A **98**, 155 (1994).

- [133] U. Kirchner, M. Liesner, T. Bentner und R. N. Schindler, Tropospheric Oxidation Mechanisms, in *Air Pollution Research Report*, Hrsg. K. H. Becker, Bd. 54, *Proceedings of the EC/EUROTRAC/GDCh Meeting*, 1994.
- [134] W.-L. Li und C.-Y. Ng, *J. Phys. Chem. A* **101**, 113 (1997).
- [135] J. B. Burkholder, I. R. L. Mauldin, R. J. Yokelson, S. Solomon und A. R. Ravishankara, *J. Phys. Chem. A* **97**, 7597 (1993).
- [136] H. S. P. Müller und H. Willner, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **96**, 427 (1992).
- [137] R. P. Thorn und L. J. Stief, *J. Phys. Chem. A* **100**, 14178 (1996).
- [138] U. Rockland, H. Baumgärtel, E. Rühl, O. Löscking, H. S. P. Müller und H. Willner, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **99**, 969 (1995).
- [139] S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin und W. G. Mallard, Ion energetics data, in *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*, Hrsg. W. G. Mallard und P. J. Linstrom, Gaithersburg, 1998.
- [140] E. Rühl, U. Rockland, H. Baumgärtel, O. Löscking, M. Binnewies und H. Willner, *Int. J. Mass Spec.* **185-187**, 545 (1999).
- [141] S. Abramowitz und M. W. J. Chase, *Pure Appl. Chem.* **63**, 1449 (1991).
- [142] T. Fängström, D. Edvardsson, M. Ericsson und S. Lunell, *Int. J. Quant. Chem.* **66**, 203 (1998).
- [143] D. P. Stevenson, *Discuss Faraday Soc.* **10**, 35 (1951).
- [144] A. Toniolo, G. Granucci, S. Inglese und M. Persico, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 4266 (2001).
- [145] S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, Wiley, New York, 1976.
- [146] R. Müller und B. Vogel, persönliche Mitteilung, 2002.
- [147] D. S. McKenna, P. Konopka, J.-U. Groß, G. Günther, R. Müller, R. Spang, D. Offermann und Y. Orsolino, *J. Geophys. Res. D* **submitted** (2002).

- [148] D. S. McKenna, J.-U. Groß, G. Günther, P. Konopka, R. Müller und G. Carver, J. Geophys. Res. D **submitted** (2002).
- [149] R. Karlsson und E. Lungström, Atmos. Environ. **32**, 1711 (1998).
- [150] D. J. Erickson III und C. Seuzaret, J. Geophys. Res. D **104**, 8347 (1999).
- [151] B. J. Finlayson-Pitts, M. J. Ezell und J. N. Pitts Jr., Nature **337**, 241 (1989).
- [152] J. M. Laux, J. C. Hemminger und B. J. Finlayson-Pitts, Geophys. Res. Lett. **21**, 1623 (1994).
- [153] F. E. Livingston und B. J. Finlayson-Pitts, Geophys. Res. Lett. **18**, 17 (1991).
- [154] W. Behnke und C. Zetzsch, Heterogenous Formation of Chlorine Atoms from Various Aerosols in the Presence of O₃ and HCl, in *Naturally Produced Organohalogenes*, Hrsg. A. Grimvall und E. W. B. de Leer, Seite 375, Kluwer, Norwell, Mass., 1995.
- [155] A. J. Illies und G. A. Takacs, J. Photochem. **6**, 35 (1976).
- [156] M. Covinski, Dissertation, University of Caloifornia, Berkeley, 1991.
- [157] C. E. Miller und H. S. Johnston, J. Phys. Chem. A **97**, 9924 (1993).
- [158] Q. Li und J. R. Huber, Chem. Phys. Lett. **354**, 120 (2002).
- [159] J. C. Farman, B. G. Gardiner und J. D. Shanklin, Nature **315**, 207 (1985).
- [160] H. W. Jochims, W. Denzer, H. Baumgärtel, O. Löscking und H. Willner, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **96**, 573 (1992).
- [161] B. G. Syrvatka und M. M. Gil'burd, Russ. J. Phys. Chem. **47**, 1215 (1973).
- [162] D. C. Frost, S. T. Lee, C. A. McDowell und N. P. C. Westwood, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **7**, 331 (1975).
- [163] A. Cornford, D. C. Frost, F. G. Herring und C. A. McDowell, J. Chem. Phys. **55**, 2820 (1971).
- [164] H. Audier, Org. Mass Spectrom. **2**, 283 (1969).

- [165] K. S. Haber, J. W. Zwanziger, F. X. Campos, R. T. Wiedman und E. R. Grant, *Chem. Phys. Lett.* **144**, 58 (1988).
- [166] M. W. Chase, Jr., *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 9*, 1 (1998).
- [167] G. Reiser, W. Habenicht, K. Müller-Dethlefs und E. W. Schlag, *Chem. Phys. Lett.* **152**, 119 (1988).
- [168] J. Berkowitz, Photoion-Pair Formation, in *VUV and Soft X-Ray Photoionization*, Hrsg. U. Becker und D. Shirley, Seite 263, Plenum Press, New York, 1996.
- [169] S. Hubinger und J. B. Nee, *J. Photochem. Photobiol. A* **86**, 1 (1995).
- [170] P. Erman, A. Karawajczyk, E. Rachlew-Källne und C. Strömholm, *J. Chem. Phys.* **102**, 3064 (1995).
- [171] V. H. Dibeler und J. A. Walker, *Advan. Mass Spectrom.* **4**, 767 (1967).
- [172] J. A. Ganske, M. J. Ezell, H. N. Berko und B. J. Finlayson-Pitts, *Chem. Phys. Lett.* **179**, 204 (1991).
- [173] G. S. Tyndall, K. M. Stedman, W. Schneider, J. P. Burrows und G. K. Moortgat, *J. Photochem.* **36**, 133 (1987).
- [174] S. C. Wofsy, M. B. McElroy und Y. L. Yung, *Geophys. Res. Lett.* **2**, 215 (1975).
- [175] J. G. Anderson, W. H. Brune, S. A. Lloyd, D. W. Toohey, S. P. S. W. L. Starr, L. Loewenstein und J. R. Podolske, *J. Geophys. Res. D* **94**, 11480 (1989).
- [176] R. Garcia und S. Solomon, *J. Geophys. Res. D* **99**, 12937 (1994).
- [177] M. Hausmann und U. Platt, *J. Geophys. Res. D* **99**, 25399 (1994).
- [178] D. J. Lary, *J. Geophys. Res. D* **101**, 1505 (1996).
- [179] P. R. Wamsley, J. W. Elkins, D. W. Fahey, G. S. Dutton, C. M. Volk, R. C. Myers, S. A. Montzka, J. H. Butler, A. D. Clarke, P. J. Fraser, L. P. Steele, M. P. Lucarelli, E. L. Atlas, S. M. Schauffler, D. R. Blake, F. S. Rowland, W. T. Sturges, J. M. Lee, S. A. Penkett, A. Engel, R. M. Stimpfle, K. R. Chan, D. K. W. M. Ko und R. J. Salawitch, *J. Geophys. Res. D* **103**, 1513 (1998).

- [180] WMO, Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1998, Report 37, World Meteorological Organisation-Global Ozone Research and Monitoring Project, Geneva, 1995.
- [181] M. B. McElroy, R. J. Salawitch, S. C. Wofsky und J. A. Logan, *Nature* **321**, 759 (1986).
- [182] P. O. Wennberg, R. C. Cohen, R. M. Stimpfle, J. P. Koplow, J. G. Anderson, R. J. Salawitch, D. W. Fahey, E. L. Woodbridge, E. R. Keim, R. S. Gao, C. R. Webster, R. D. May, D. W. Toohey, L. M. Avallone, M. H. Proffitt, M. Loewenstein, J. R. Podolske, K. R. Chan und S. C. Wofsy, *Science* **266**, 398 (1994).
- [183] D. J. Lary, M. P. Chipperfield, R. Toumi und T. Lenton, *J. Geophys. Res. D* **101**, 1489 (1996).
- [184] B. Deters, J. P. Burrows und J. Orphal, *J. Geophys. Res. D* **103**, 3563 (1998).
- [185] R. J. Barnes, M. Lock, J. Coleman und A. Sinha, *J. Phys. Chem. A* **100**, 453 (1996).
- [186] W. van der Meer, P. van der Meulen und C. de Lange, *Chem. Phys.* **115**, 109 (1987).
- [187] P. van der Meulen, M. O. Krause und C. A. de Lange, *J. Phys. B* **25**, 97 (1992).
- [188] D. M. Wilmouth, T. F. Hanisco, N. M. Donahue und J. G. Anderson, *J. Phys. Chem. A* **103**, 8935 (1999).
- [189] M. Barnett, E. A. Cohen und D. A. Ramsay, *Can. J. Phys.* **59**, 1908 (1981).
- [190] M. D. Wheeler, S. M. Newman, T. Ishiwata, M. Kawasaki und A. J. Orr-Ewing, *Chem. Phys. Lett.* **285**, 346 (1998).
- [191] T. Amano, A. Yoshinagu und E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **44**, 594.
- [192] Y. Li, J. S. Francisco und K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.* **113**, 8556 (2000).
- [193] J. L. Tech, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **67A**, 505 (1963).
- [194] V. N. Sarma und Y. N. Joshi, *J. Phys. B* **16**, 1671 (1983).
- [195] K. P. Huber und G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, IV. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, New York, 1979.
- [196] D. Lin und H. P. Saha, *Phys. Rev. A* **59**, 3614 (1999).

- [197] F. Robicheaux und C. H. Greene, *Phys. Rev. A* **47**, 1066 (1993).
- [198] J. E. Spencer und F. S. Rowland, *J. Phys. Chem.* **82**, 7 (1978).
- [199] R. R. Friedl und S. Sander, *J. Phys. Chem.* **93**, 4756 (1989).
- [200] G. Poulet, M. Pirre, F. Maguin, R. Ramaroson und G. L. Bras, *Geophys. Res. Lett.* **19**, 2305 (1992).
- [201] D. R. Hanson und A. R. Ravishankara, *Geophys. Res. Lett.* **22**, 385 (1995).
- [202] M. Y. Danilin und J. C. McConnell, *J. Geophys. Res. D* **100**, 11237 (1995).
- [203] J. B. Burkholder, A. R. Ravishankara und S. Solomon, *J. Geophys. Res. D* **100**, 16793 (1995).
- [204] R. Soller, J. M. Nicovich und P. H. Wine, *J. Phys. Chem. A* **106**, 8378 (2002).
- [205] W. Dianxum und J. Peng, *J. Phys. Chem. A* **100**, 4382 (1996).
- [206] P. S. Monks, L. J. Stief, M. Krauss, S. C. Kuo, Z. Zhang und R. B. Klemm, *J. Phys. Chem. A* **98**, 10017 (1994).
- [207] R. Flesch, J. Plenge, M. C. Schürmann, S. Kühl, M. Klusmann und E. Rühl, *Surf. Rev. Lett.* **9**, 105 (2002).
- [208] R. Flesch, J. Plenge, S. Kühl, M. Klusmann und E. Rühl, *J. Chem. Phys.* **117**, 9663 (2002).
- [209] J. Plenge, R. Flesch, M. C. Schürmann und E. Rühl, *J. Phys. Chem. A* **105**, 4844 (2001).