



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Light-induced molecular processes on ice

Grecea, Mihail Laurentiu

Citation

Grecea, M. L. (2006, February 23). *Light-induced molecular processes on ice*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/4322>

Version: Corrected Publisher's Version

License: [Licence agreement concerning inclusion of doctoral thesis in the Institutional Repository of the University of Leiden](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/4322>

Note: To cite this publication please use the final published version (if applicable).

Samenvatting

Waterijs is alomtegenwoordig in het universum. Afhankelijk van de precieze fysische omstandigheden, kan waterijs aanwezig zijn als amorf vast water (ASW), hypergekoeld vast water (HSW) of als een of andere vorm van kristallijn ijs (CI). In de polaire stratosferische wolken (polar stratospheric clouds, PSCs) in de stratosfeer van de van de aarde (PSC) spelen ijsdeeltjes een cruciale rol in processen die leiden tot de afbraak van de ozonlaag. De activatie van halogeen bevattende reservoirs moleculen naar reactieve halogeengassen, in principe een zeer traag proces, wordt versneld wanneer de halogeen bevattende moleculen geadsorbeerd zijn op het oppervlak van PSC deeltjes. Onder invloed van UV straling van de zon ontstaan uit deze actieve halogeengassen, halogeenradicalen die op hun beurt een katalysator zijn voor de afbraak van de ozonlaag. Het broomradicaal is ongeveer 45 keer zo effectief per atoom dan het chloorradicaal in chemische reacties die de stratosferische ozonlaag afbreken.

Laboratorium studies naar atmosferisch relevante moleculen op een ijsoppervlak kunnen, samen met veldobservaties en modellen, bijdragen tot een beter, samen met veldobservaties en modellen, in het begrip van de afbraak van de stratosferische ozonlaag. Experimenten in ultrahoog vacuüm (UHV) garanderen controle over de condities waaronder de processen bestudeerd worden. Verontreinigingen Verontreinigingen kunnen bijvoorbeeld de eigenschappen van het ijs veranderen. Ijsslagen op een metaaloppervlak in UHV zijn zeer geschikt voor experimenten met een hoge mate van controle over de experimentele condities.

In de experimenten in dit proefschrift, wordt het eenkristal Pt(533) gebruikt als substraat voor de ijsslagen. In hoofdstuk 3 wordt het voorwerk voor de overige hoofdstukken gepresenteerd: de interactie van water met het Pt(533) oppervlak wordt gekarakteriseerd voor verschillende hoeveelheden ijs door middel van temperatuur geprogrammeerde desorptie (TPD), reflectie absorptie infrarood spectroscopie (RAIRS) en dichtheidsfunctionaaltheorie (DFT). Water absorbeert adsorbeert eerst op de Pt(100) stapranden van het oppervlak. Uit RAIRS en DFT data kan geconcludeerd worden dat bij zeer lage bedekkingen al sterke waterstofbruggen tussen watermoleculen voorkomen. Het water op de stapranden zorgt zelfs voor een stabilisatie van water, dat vervolgens op de (111) terrassen adsorbeert. RAIRS en DFT laten zien dat H₂O intact adsorbeert op Pt(533), hoewel enige dissociatie niet volledig is uit te sluiten. Een H₂O uptake curve laat zien dat de plakkans van water op Pt en op water onafhankelijk is van de bedekking en 1 bedraagt. In tegenstelling tot de monolaag zijn TPD en RAIRS data van een multilaag water gelijk aan de data van water op een vlak (111) metaal oppervlak. De fractie vrije OH en dus ook de mogelijkheid tot waterstofbinding is verschillend voor ASW en CI.

De lage-energie elektronegeïnduceerde desorptie van nanometer dunne ASW films op het Pt(533) oppervlak wordt beschreven in hoofdstuk 4. Desorptie wordt veroorzaakt door injectie van elektronen van het metaal naar de ASW waterlaag na excitatie van het metaal met door een femtoseconde laserpuls. Een unieke eigenschap van excitatie met een femtoseconde laserpuls is dat aanvankelijk alleen de elektronen in het Pt worden geëxciteerd. Hierdoor ontstaat een zeer hete elektronenverdeling zonder dat het kristalrooster warm wordt. Deze hete elektronen worden dus geïnjecteerd in één kant van de ASW laag, de metaal-water grenslaag, wat hetgeen resulteert in desorptie van water van de andere kant van de waterlaag, de water-vacuüm grenslaag. Deze experimenten verschaffen dus informatie over het transport van excitatie en geëxciteerde watermoleculen door de ASW laag heen. Geconcludeerd kan worden dat de vrije weglengte van

een water molecuul ~ 1 nm, ofwel meerdere watermoleculen, bedraagt. Dit verrassende resultaat wordt geconcludeerd uit de bekende elektronenpenetratie diepte, de zwakke laagdikteafhankelijkheid van de desorptiewaarschijnlijkheid en het gebruik van isotoopgelabelde scheidings- en bedekkingswaterlagen.

Hoofdstuk 5 beschrijft onze bevindingen over de mobiliteit van bromoform (CHBr_3) en chloroform (CHCl_3) op CI. Uit TPD en RAIRS data van haloformen op ASW en CI, kan worden geconcludeerd worden dat bij temperaturen tot de desorptietemperatuur van 140 K, CHCl_3 niet mobiel is over het oppervlak van CI, terwijl CHBr_3 al mobiel is bij 85 K. Blijkbaar zijn de relatieve bijdragen van de polariseerbaarheid, het dipoolmoment en de waterstofbruginteractie van de haloformen aan de diffusiecoördinaat zodanig, dat de diffusie barrière voor CHBr_3 duidelijk lager is dan voor CHCl_3 . De bijzonder hoge reactiviteit van broombevattende deeltjes in de heterogene processen die leiden tot de afbraak van de ozonlaag, is mogelijk gerelateerd aan de hoge mobiliteit van deze deeltjes op het ijsoppervlak.

De UV fotochemie van CHBr_3 geadsorbeerd op ASW wordt bestudeerd in hoofdstuk 6. Moleculaire absorptie van 266 nm fotonen leidt tot directe desorptie van Br, CHBr_2 , Br_2 en CHBr . In TPD en RAIRS spectra opgenomen na het bestralen, worden nieuwe deeltjes stoffen waargenomen die gevormd worden op het ijsoppervlak. Deze deeltjes moleculen hebben nieuwe C—C ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2$) en C—O (CHBrO , CO) bindingen. Uit de RAIRS data blijkt dat de vrije OH groepen aan het ASW oppervlak een belangrijke rol spelen bij de vorming van de fotoproducten. De cross-sectie voor fotodissociatie van CHBr_3 op een ASW oppervlak, $\sim 5 \times 10^{-20}$ cm^2 , is lager dan voor gasfase CHBr_3 . Echter, de rijke fotochemie van CHBr_3 op een ijsoppervlak zoals beschreven in dit hoofdstuk, zou implicaties kunnen hebben voor het nauwkeurig vaststellen van de rijkdom van veelheid aan broomdeeltjes die gevormd worden door UV dissociatie in de atmosfeer.

Bijzondere aspecten van de adsorptie en fotochemie van *multilagen* van bromoform op een ASW laag worden beschreven in hoofdstuk 7. Uit vergelijking van data met een waterlaag waar CHBr_3 opzettelijk wordt gemengd met de waterlaag, blijkt dat CHBr_3 aangebracht bovenop een compacte waterlaag niet de waterlaag in diffundeert. Niet alleen heeft bestraling de directe desorptie van fotoproducten en de reacties van fotoproducten op het ijsoppervlak tot gevolg, ook wordt een moleculaire reorganisatie van het overige CHBr_3 op het ijsoppervlak waargenomen. Dit wordt geconcludeerd uit het vergelijken van TPD spectra met en zonder pre- en postbestraling TPD spectra. De fotoproducten met een nieuwe C—C binding ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$) en een C—O binding (CHBrO) desorberen van zowel het ijs oppervlak en het onderliggende Pt oppervlak. Het fotoproduct $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$ wordt alleen gevormd wanneer een multilaag van bromoform aanwezig is. Als bromoform gemengd wordt met het water, wordt de chemische interactie tussen water en bromoform vergroot. Dit kan relevant zijn in de atmosferische chemie, omdat de omhulling van bromoform met water zeer eenvoudig bereikt kan worden vanwege de hoge snelheid van water desorptie en adsorptie van op de atmosferische ijsdeeltjes.